CORNELIA CERCASOV
ION BACIU
ADALGIZA CIOBANU
ANCA NICOLAE
ELENA POPA
DINU ZĂVOIANU
OLGA CUZA

CHIMIE ORGANICĂ

PENTRU PERFECȚIONAREA PROFESORILOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bd 220 437

CORNELIA CERCASOV ION BACIU
ADALGIZA CIOBANU OLGA CUZA ANCA NICOLAE
ELENA POPA DINU ZĂVOIANU

CHIMIE ORGANICĂ

PENTRU PERFECȚIONAREA PROFESORILOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Având în vedere faptul că la noi în țară nu au mai apărut de peste 15 ani materiale ***destinate perfecționării*** *cadrelor didactice din învățământul preuniversitar, se speră că această* ***lucrare să fie apreciată*** *de cei care o vor consulta și să le fie de un real folos în pregătirea* ***profesională.***

Prof.dr.Vasile Mageanu
Decanul Facultății de Chimie
Universitatea din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1. ***Structura compuşilor organici*** 11

1.1. *Teoria electronică a legăturii covalente* 11

1.2. *Teoria cuantică a legăturii covalente* 13

1.3. *Orbitali moleculari hibrizi ai carbonului* 15

1.3.1. Hibridizarea sp^3 15

1.3.2. Hibridizarea sp^2 17

1.3.3. Hibridizarea sp 18

1.4. *Natura atomului de carbon* 19

1.5. *Formule chimice* 20

1.6. *Modele mecanice* 22

2. ***Stabilirea structurii compuşilor organici*** 24

2.1. *Separarea şi purificarea compuşilor organici* 24

2.1.1. Separarea compuşilor organici 24

2.1.2. Purificarea compuşilor organici 25

2.2. *Controlul purităţii compuşilor organici* 27

2.3. *Analiza elementală* 27

2.3.1. Analiza elementală calitativă 27

2.3.2. Analiza elementală cantitativă 28

2.3.3. Determinarea formulei procentuale şi a formulei brute 30

2.4. *Determinarea masei moleculare* 31

2.4.1 Metode chimice 31

2.4.2. Metode fizice 32

2.4.3. Determinarea formulei moleculare 33

2.5. *Stabilirea proprietăţilor fizice şi chimice* 34

2.5.1. Metode chimice 34

2.5.2. Metode fizice 35

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. ***Izomeria compuşilor organici*** 63
3.1. *Clasificarea izomerilor* 64
3.2. *Izomeria de structură* 65
3.3. *Izomeria sterică* 68
3.3.1. Clasificarea stereoizomerilor 69
3.3.2. Formule stereochimice 71
3.3.3. Enantiomerie. Enantiomeri 72
3.3.4. Diastereoizomerie. Diastereoizomeri 75
3.4. *Noţiuni de stereoizomerie dinamică* 81
3.4.1. Nomenclatură 81
4. ***Efecte electronice*** 83
4.1. *Efectul inductiv* 83
4.2. *Efectul electromer* 86
4.3. *Suprapunerea efectelor electronice în moleculă* 90
5. ***Mecanisme de reacţie*** 93
5.1. *Tipuri de reacţii chimice* 93
5.2. *Reacţii de substituţie (S)* 96
5.2.1. Substituţia nucleofilă (SN) 96
5.2.2. Substituţia electrofilă (SE) 101
5.2.3. Substituţia radicalică (SR) 107
5.3. *Reacţii de adiţie (A)* 108
5.3.1. Adiţia electrofilă (AE) 109
5.3.2. Adiţia nucleofilă (AN) 112
5.3.3. Adiţia radicalică (AR) 113
5.4. *Reacţii de eliminare (E)* 114
5.4.1. Mecanismul reacţiilor E1 114
5.4.2. Mecanismul reacţiilor E2 115
5.4.3. Reacţii de eliminare radicalică (ER) 117
5.5. *Reacţii de transpoziţie* 117
5.5.1. Transpoziţii prin migrării 1,2 în sisteme saturate 118
5.5.2. Transpoziţii în sisteme nesaturate 119
5.5.3. Transpoziţii în sisteme aromatice 120

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6. *Reacții pericielice* 121

6. ***Hidrocarburi saturate*** 125

6.1. *Alcani* 125

6.1.1. Nomenclatură 125

6.1.2. Structura alcanilor 127

6.1.3. Izomeria alcanilor 128

6.1.4. Metode de obținere 131

6.1.5. Proprietăți fizice 133

6.1.6. Proprietăți chimice 135

6.2. *Cicloalcani* 142

6.2.1. Clasificare și nomenclatură 142

6.2.2. Structura cicloalcanilor 143

6.2.3. Metode de obținere 147

6.2.4. Proprietăți fizice 147

6.2.5. Proprietăți chimice 148

7. ***Alchene*** 150

7.1. Nomenclatură 150

7.2. Izomeria alchenelor 150

7.3. Metode de sinteză 151

7.4. Proprietăți fizice 153

7.5. Proprietăți chimice 153

8. ***Alchine*** 162

8.1. Nomenclatură 162

8.2. Metode de obținere 162

8.3. Proprietăți fizice 164

8.4. Proprietăți chimice 164

9. ***Hidrocarburi aromatice*** 170

9.1. *Clasificare* 170

9.2. *Hidrocarburi aromatice mononucleare* 170

9.3. *Metode de preparare* 174

9.3.1. Metode industriale 174

9.3.2. Metode de sinteză 174

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.4. *Proprietăţi fizice* 175
9.5. *Proprietăţi chimice* 175
9.6. *Hidrocarburi aromatice polinucleare* 181
10. ***Derivaţi halogenaţi*** 188
10.1. Clasificare. Nomenclatură 188
10.2. Metode de preparare 189
10.3. Proprietăţi fizice 196
10.4. Proprietăţi chimice 197
11. ***Compuşi hidroxilici*** 203
11.1. *Alcooli* 203
11.1.1. Alcooli monohidroxilici 203
11.1.2. Alcooli di- şi polihidroxilici 216
11.2. *Fenoli* 217
11.2.1. Fenoli monohidroxilici 218
11.2.2. Fenoli di- şi polihidroxilici 226
12. ***Nitroderivaţi*** 230
12.1. Clasificare şi nomenclatură 230
12.2. Structura grupei nitro 230
12.3. Metode de obţinere 231
12.4. Proprietăţi fizice 233
12.5. Proprietăţi chimice 234
13. ***Amine*** 237
13.1. Clasificare şi nomenclatură 237
13.2. Metode de obţinere 237
13.3. Structură şi proprietăţi specifice 240
13.4. Proprietăţi fizice 240
13.5. Proprietăţi chimice 241
14. *Compuşi carbonilici* 247
14.1. Clasificare şi nomenclatură 247
14.2. Metode de obţinere 248
14.3. Proprietăţi fizice 252

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

14.4. Structura grupei carbonil şi proprietăţi specifice 252
14.5. Proprietăţi chimice 255
15. ***Compuşi carboxilici şi derivaţi*** 267
15.1. Clasificare şi nomenclatură 267
15.2. Structura grupei carboxil. Aciditate 268
15.3. Metode de obţinere 271
15.4. Proprietăţi fizice 274
15.5. Proprietăţi chimice 275
15.6. Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici 278
15.6.1. Structură şi reactivitate. Generalităţi 278
15.6.2. Halogenuri acide 279
15.6.3. Anhidride acide 281
15.6.4. Esteri 282
15.6.5. Amide 284
16. ***Aminoacizi. Peptide. Proteine*** 287
16.1. *Aminoacizi* 287
16.1.1. Clasificare şi nomenclatură 287
16.1.2. Metode de obţinere 290
16.1.3. Proprietăţile α-aminoacizilor 292
16.1.4. Transformări biochimice 295
16.2. *Peptide. Proteine* 296
16.2.1. Nomenclatură 297
16.2.2. Determinarea structurii peptidelor (proteinelor) 297
16.2.3. Clasificarea proteinelor 301
16.2.4. Proprietăţi generale ale proteinelor 303
17. ***Glucide*** 305
17.1. *Monozaharide* 307
17.1.1. Structură 307
17.1.2. Proprietăţi fizice 315
17.1.3. Proprietăţi chimice 315
17.1.4. Fermentatia alcoolică 323
17.1.5. Reprezentanţi 324

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

17.2. ***Oligozaharide*** 326
17.2.1. Dizaharide 326
17.3. *Polizaharide* 330
17.3.1. Celuloza 330
17.3.2. Amidonul 333
17.3.3. Glicogenul 337
Bibliografie 338

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. STRUCTURA COMPUŞILOR ORGANICI

Structura chimică a unei substanţe reprezintă: tipul şi numărul atomilor componenţi, natura legăturilor chimice dintre aceştia, succesiunea de legare a atomilor prezenţi, modul de aranjare spaţială a atomilor din moleculă (distanţe interatomice, unghiuri de valenţă, etc.) precum şi natura şi intensitatea interacţiilor atomice.

Proprietăţile fizice, chimice şi biochimice ale unei substanţe sunt determinate de structura ei chimică. Orice modificare adusă structurii chimice provoacă modificări corespunzătoare ale proprietăţilor. Compuşii organici care au aceeaşi formulă moleculară dar se deosebesc prin structura chimică se numesc izomeri şi au proprietăţi fizice şi chimice deosebite.

Compuşii organici sunt foarte numeroşi dar cele mai frecvente elemente organogene conţinute sunt: C, H, O, N, S, halogenii P, Si, B, unele metale.

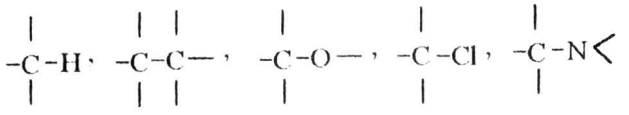
Majoritatea elementelor organogene îşi unesc atomii din moleculele organice prin legături chimice de tip covalent.

1.1. Teoria electronică a legăturii covalente

Conform teoriei electronice a legăturilor chimice, o legătură covalentă se formează prin punerea în comun a unor electroni de la fiecare atom implicat în legătură, atomii tinzând să-şi dobândească configuraţia stabilă a gazului inert cel mai apropiat (dublet sau octet).

Când doi atomi de specii diferite sau identice pun în comun câte un electron, între ei se stabileşte o ***legătură covalentă simplă*** prin 2 electroni.

De exemplu legăturile:



(Fig. 1.1.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

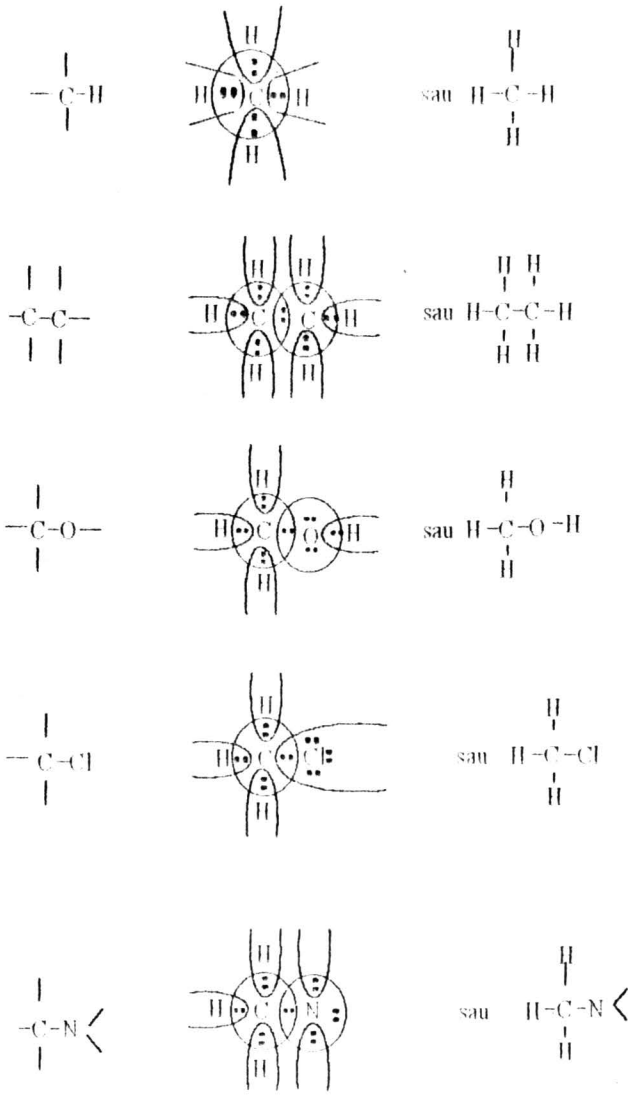


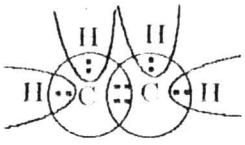
Fig.1.1. Convenţii de reprezentare a legăturii covalente simple

Se observă că în compuşii organici atomul de carbon este tetracovalent, cel de azot tricovalent, cel de oxigen dicovalent şi cel de hidrogen sau halogen monocovalent.

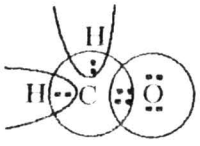
Între doi atomi identici sau diferiţi se pot pune în comun şi câte doi electroni din partea fiecăruia stabilindu-se astfel o ***legătură covalentă dublă***, realizată prin patru electroni.

De exemplu, legăturile: C=C, C=O, C=N- (Fig.1.2).

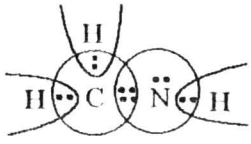
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



sau $H-C=C-H$



sau $H-C=O$

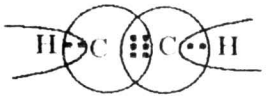


sau $H-C=N-H$

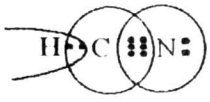
Fig.1.2. Convenţii de reprezentare a legăturii covalente duble

Când între doi atomi se pun în comun câte trei electroni din partea fiecăruia, între ei se stabileşte o ***legătură covalentă triplă***, realizată prin şase electroni.

De exemplu, legăturile: -C≡C-, -C ≡ N (Fig.1.3.)



sau $H-C\equiv C-H$



sau $H-C\equiv N$

Fig.1.3. Convenţii de reprezentare a legăturilor covalente triple

1.2. Teoria cuantică a legăturii covalente

Conform teoriei cuantice, formarea unei legături covalente între doi atomi se realizează prin întrepătrunderea orbitalilor atomici monoelectronici.

Mecanismul întrepătrunderii este determinat de natura moleculelor. Nucleele se apropie până se ajunge la o distanţă intermoleculară optimă sau de echilibru, cu energia cea mai scăzută, care reprezintă lungimea legăturii (Fig.1.4).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

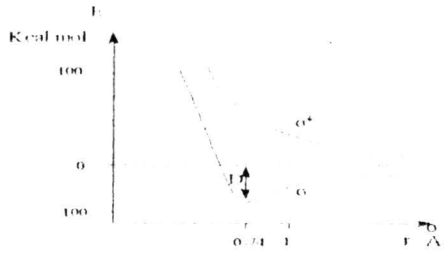


Fig.1.4 Curbe de energie potenţială în raport cu distanţa interatomică în molecula de H_2. E = energia de legătură, r = distanţa interatomică, D = energia de disociere

Potrivit unei reguli generale prin întrepătrunderea a doi orbitali atomici (OA) rezultă doi orbitali moleculari (OM): un orbital molecular de legătură (σ) de energie joasă şi un orbital molecular de antilegătură (σ^*)

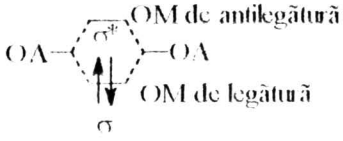
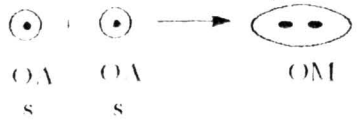


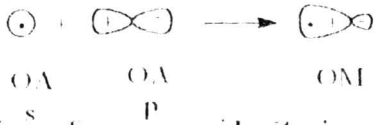
Fig.1.5 Nivele de energie a orbitalilor moleculari

Se pot forma legături covalente prin întrepătrunderea a:

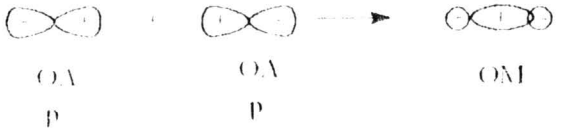
a) doi orbitali atomici s cu formarea unei legături σ_{ss}



b) unui orbital atomic s cu un orbital atomic p cu formarea unei legături σ_{sp} : participă numai unul din lobii orbitalului p, care se măreşte celalalt se micşorează

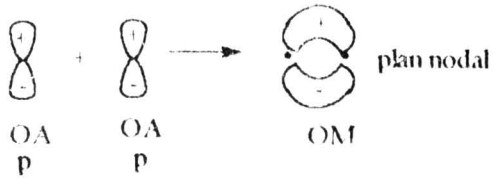


c) doi orbitali atomici p cu formarea unei legături σ_{pp} prin întrepătrunderea de-a lungul axei



d) doi orbitali atomici p cu formarea unei legaturi π prin întrepătrunderea laterală a orbitalilor.Orbitalii atomici nu se pot întrepătrunde prin lobi cu funcţii de undă diferite (⊕ cu ⊖)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



1.3. Orbitali moleculari hibrizi ai carbonului

În atomul liber de carbon cei 6 electroni sunt repartizaţi astfel: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.

Conform acestei structuri electronice cu doi electroni necuplaţi, ar trebui ca atomul de carbon să fie bivalent. Se consideră că în combinaţiile sale, carbonul este de obicei tetravalent. Existenţa a patru electroni necuplaţi se explică prin posibilitatea unui electron de pe orbitalul 2s de a trece pe orbitalul neocupat $2p_z$. În noua stare cei patru electroni de valenţă, repartizaţi unul pe orbitalul 2s şi trei pe orbitalii 2p, ar trebui să fie diferiţi din punct de vedere energetic şi geometric, însă sub influenţa atomilor cu care se combină, orbitalii 2s şi 2p se pot contopi în orbitali hibrizi. Aceşti orbitali hibrizi sunt de trei feluri: sp^3, sp^2 şi sp.

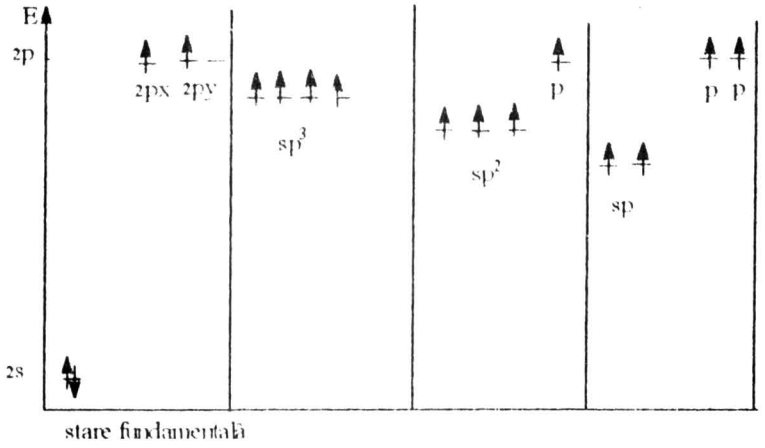


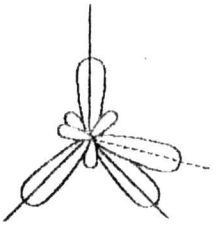
Fig.1.6 Repartizarea electronilor de valenţă ai carbonului

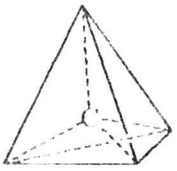
Atomul de carbon participă la formarea legăturilor covalente în stare de hibridizare sp^3, sp^2 şi sp.

1.3.1. Hibridizarea sp^3 (simetrie tetraedrică)

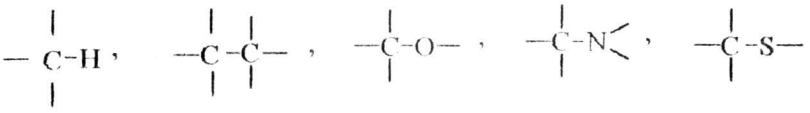
Orbitalii hibrizi sp^3 se obţin prin contopirea orbitalilor 2s cu cei trei orbitali 2p. Cei patru orbitali hibrizi sp^3 ai atomului de carbon sunt egali între ei din punct de vedere energetic şi geometric. Energia lor este mai mică decât a orbitalilor 2p dar mai mare decât a celor 2s. Cei patru orbitali hibrizi sp^3 sunt bilobari cu lobi inegali şi sunt orientaţi în spaţiu după colţurile unui tetraedru regulat cu unghiuri între axe de $109^0 28'$. Ipoteza structurii tetraedrice a atomului de carbon a fost elaborată independent de Le Bell şi Van't Hoff în 1875.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

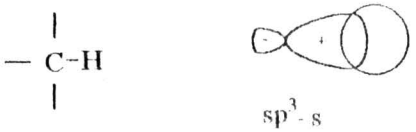




Prin intermediul orbitalilor hibrizi sp^3 atomul de carbon formează legături simple covalente; de exemplu:



O legătură C-H se formează prin contopirea unui orbital sp^3 al carbonului cu orbitalul s al atomului de hidrogen



sp^3 - s

Lungimea legăturii C-H este de 0,9-1,1 Å.

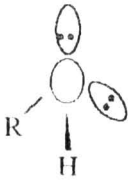
O legătură simplă C-C rezultă din contopirea a doi orbitali hibrizi sp^3 aparţinând la doi atomi de carbon diferiţi.

sp^3 - sp^3

Lungimea legăturii simple C-C este de 1,54 Å .

Atomii de oxigen şi azot legaţi prin legături simple sunt în general tot tetraedrici, perechile neparticipante de electroni ocupând orbitali sp^3.

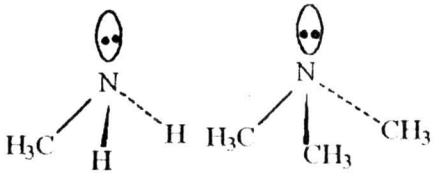
Astfel în alcooli atomul de oxigen hibridizat sp^3 formează o legătură $\sigma_{sp^3 - sp^3}$ cu un atom de carbon şi o legătură $\sigma_{sp^3 - s}$ cu un atom de hidrogen; ceilalţi doi orbitali hibridizaţi sp^3 ai oxigenului, conţin fiecare câte o pereche de electroni neparticipanţi.



Legătura	Lungimea legăturii	Unghiul de legătură
O-C	1.43 Å	C-O-H 109^0
O-H	0,96 Å	H-O-H 105^0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În amine atomul de azot hibridizat sp^3 are structura unei piramide turtite cu baza triunghiulară în vârful căreia se află atomul de azot. El formează trei legături σ cu atomi de carbon şi hidrogen; cel de-al patrulea orbital al azotului, de asemenea hibridizat sp^3, conţine perechea de electroni neparticipanţi



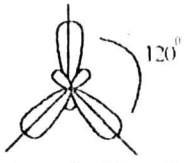
Legătura	Lungimea legăturii	Unghiul de legătură	
N-H	1,01 Å	H-N-H	$105,9^0$
N-C	1,47 Å	H-N-C	$112,8^0$
		C-N-C	108^0

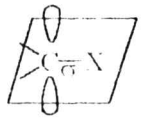
1.3.2. Hibridizarea sp^2 (simetrie trigonală)

Prin contopirea orbitalului 2s cu doi orbitali 2p se formează trei orbitali hibrizi sp^2; un orbital 2p rămâne nehibridizat (p pur).

Cei trei orbitali hibrizi sp^2 sunt mai săraci în energie decât orbitalii sp^3. Din punct de vedere geometric sunt situaţi în acelaşi plan şi axele lor formează între ele unghiuri de 120^0.

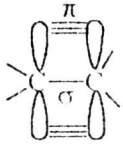
Orbitalul nehibridizat 2p este mai bogat în energie decât orbitalii hibrizi sp^2, are doi lobi egali şi se află într-un plan perpendicular pe planul celor trei orbitali hibrizi sp^2, cu un lob deasupra şi unul sub acest plan.

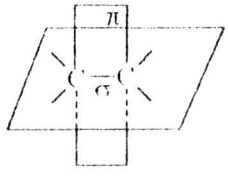




Atomul de carbon în stare de hibridizare sp^2 poate participa la formarea de legături covalente duble, de exemplu: >C=C<, >C=O, >C=N-, >C=P-, >C=S-

O legătură dublă C=C este formată dintr-o legătură σ şi o legătură π ;legătura σ se formează prin întrepătrunderea a câte unui orbital hibrid sp^2 de la fiecare atom de carbon, iar legătura π se formează prin întrepătrunderea laterală a orbitalului 2p nehibridizat al unui atom de carbon cu orbitalul 2p nehibridizat al celuilalt atom.





Lungimea unei legături duble C=C este de 1,33 Å.

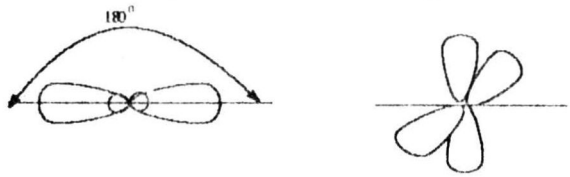
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.3.3. Hibridizarea sp (simetrie digonală)

Prin contopirea orbitalului 2s cu un orbital 2p iau naştere doi orbitali hibrizi sp şi rămân doi orbitali 2p nehibridizaţi.

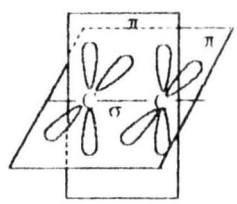
Cei doi orbitali hibrizi sp sunt mai săraci în energie decât orbitalii sp^2 şi sp^3. Din punct de vedere geometric sunt coliniari, unghiul dintre axele lor este de 180^0.

Cei doi orbitali nehibridizaţi formează între ei unghiuri de 90^0.



Atomul de carbon cu starea de hibridizare sp poate participa la formarea de legături triple, de exemplu -C≡C-, -C≡N.

O legătură triplă -C≡C- este formată dintr-o legătură σ şi două legături π; legătura σ se formează prin întrepătrunderea a câte unui orbital hibrid sp de la fiecare atom de carbon, iar legătura π se formează prin întrepătrunderea laterală a celor doi orbitali 2p nehibridizaţi ai unui atom de carbon cu cei doi orbitali nehibridizaţi 2p ai celui de al doilea atom de carbon. Planurile celor două legături π formează între ele un unghi de 90^0.



Lungimea unei legături triple -C≡C- este de 1,20 Å.

Tabelul nr 1. Caracteristici ale unor legături covalente

Legături simple			Legături multiple		
Legătura	Energii de legătură (Kcal/mol)	Distanţa (Å)	Legătura	Energii de legătură (Kcal/mol)	Distanţa (Å)
C-H	98,7-99	1,08-1,09	C=C	145-147	1,34-1,35
C-C	83-85	1,54	C=N	147	1,27-1,30
C-O	82-86	1,43	C=O	176-179	1,21-1,22
C-N	69-73	1,47	N=N	100	1,24-1,25
C-F	116	1,36-1,38	C≡C	194-200	1,20-1,21
C-Cl	78-81	1,76-1,78	C≡N	207-213	1,15-1,16
C-Br	68-70	1,91-1,94			
C-I	51-52	2,12-2,14			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

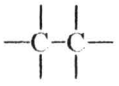
1.4. Natura atomului de carbon

În substanțele organice atomii de carbon au capacitatea de a se uni între ei formând lanțuri sau catene.

În funcție de numărul de valențe satisfăcute de alți atomi de carbon, un atom de carbon poate fi nular, primar, secundar, terțiar sau cuaternar.

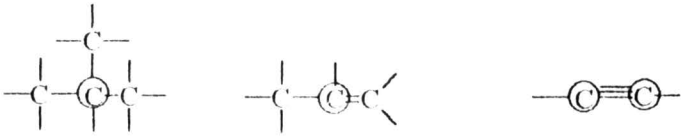
La atomul de carbon nular nici o covalență a sa nu este satisfăcută de alți atomi de carbon.

La atomii de carbon primari, o covalență este satisfăcută de un (singur) alt atom de carbon:

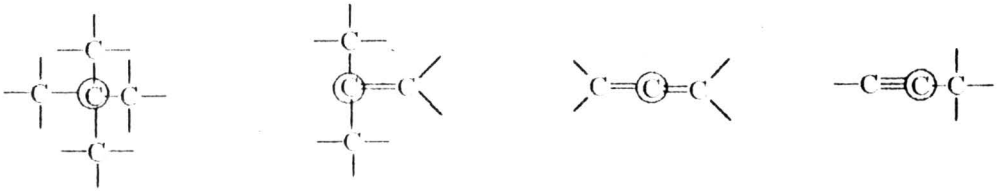


La atomii de carbon secundari, două covalențe sunt satisfăcute de alți doi atomi de carbon (legături simple) sau chiar un singur alt atom de carbon (legături duble):

La atomii de carbon terțiari, trei covalențe sunt satisfăcute de alți trei atomi de carbon (legături simple), de doi atomi de carbon dintre care de unul este legat prin legături duble și de altul prin legături simple sau chiar de un singur atom de carbon (legături triple):



La atomii de carbon cuaternari cele patru covalențe sunt satisfăcute de alți patru atomi de carbon prin legături simple, de trei atomi de carbon dintre care unul este legat prin legătura dublă și doi prin legături simple, de doi atomi de carbon care sunt legați de atomul de carbon cuaternar prin legături duble sau unul prin legătura triplă și altul prin legătura simpla:



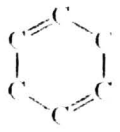
Dacă se ia în considerare starea de hibridizare a atomului de carbon se constată că:

- atomul de carbon sp^3 poate fi atom de carbon nular, primar, secundar, terțiar și cuaternar;
- atomul de carbon sp^2 poate fi secundar, terțiar și cuaternar;
- atomul de carbon sp poate fi terțiar sau cuaternar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lanțurile sau catenele formate din atomi de carbon pot fi aciclice sau ciclice, saturate sau nesaturate.

C–C–C–C C=C–C=C

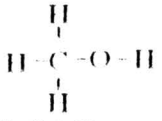


1.5. Formule chimice

Pentru reprezentarea grafică într-un spațiu bidimensional a structurii tridimensionale a unei molecule se utilizează formulele chimice.

În chimia organică se folosesc:

a) formule explicite:



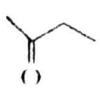
b) formule semiexplicite: $H_3C–OH$

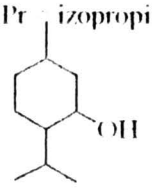
c) formule semiexplicite simbolice: MeOH

Me = metil Bu = butil Pr = propil Bz = benzil

Et = etil Ph = fenil iPr = izopropil Ac = acetil

d) formule simplificate:





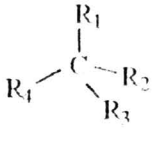
e) formule sterice

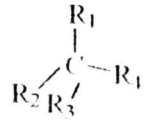
Cu ajutorul formulelor sterice se pot reprezenta izomerii de conformație (izomerii care apar prin rotirea în jurul unei legături simple) precum și izomerii de configurație (izomeri care se deosebesc între ei prin orientarea atomilor în raport cu un element chiral).

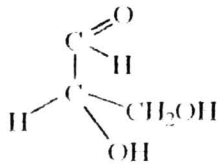
Formulele sterice pot fi:

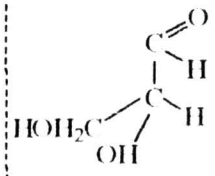
- formule de configurație;
- formule de perspectivă și
- formule de proiecție

Formulele de configurație, reproduc modelul tetraedric al atomului de carbon; ele redau dispoziția substituenților legați de atomul de carbon asimetric. Aceste formule se utilizează la diferențierea izomerilor optici:





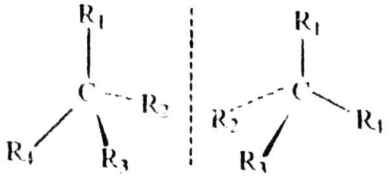


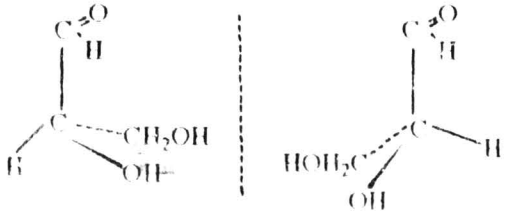


Enantiomerii glicerinaldehidei

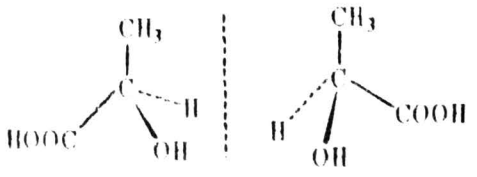
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formulele de perspectivă sunt convenționale. Se folosesc linii îngroșate și linii punctate. Substituenții uniți de atomul central prin linii îngroșate sunt orientați spre observator sau deasupra planului. Substituenții îndreptați spre spatele planului sunt legați de atomul central prin linii punctate; substituenții uniți de atomul central prin linii continue și subțiri se află în același plan cu acesta.





D(+)gliceralaldehida L(-)gliceralaldehida



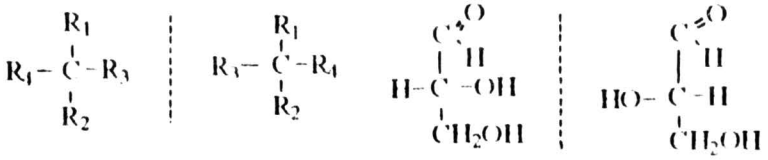
Enantiomerii acidului lactic

Formulele de proiecție pot fi:

- formule de proiecție Fischer pentru reprezentarea configurațiilor;
- formule de proiecție Newman pentru reprezentarea conformațiilor.

Formulele de proiecție Fischer se folosesc pentru reprezentarea speciilor tetraedrice tetracovalente. Ele rezultă din formulele de configurație prin rabaterea în plan a substituenților.

Se consideră convențional că legăturile orizontale sunt îndreptate spre observator (în fața planului de referință), iar cele verticale în spatele planului de referință și sunt mai departe de observator:

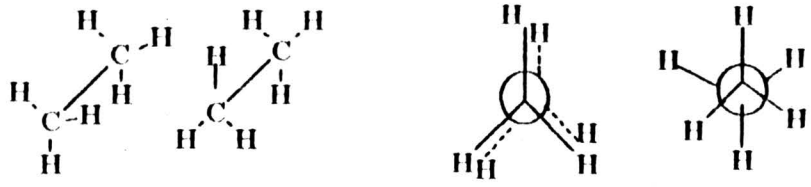


D(+)gliceral-aldehida

L(-)gliceral-aldehida

Formulele de proiecție Newman indică aranjamentul geometric rezultat prin rotirea atomilor în jurul legăturii simple. De exemplu, izomerii conformaționali ai etanului pot fi reprezentați prin aceste două tipuri de formule:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Conformer eclipsat | Conformer intercalat | Conformer eclipsat | Conformer intercalat

Formule perspectivice axiale | Formule de proiecţie Newman

1.6. Modele mecanice

Modelele sunt utilizate în scopuri didactice sau ştiinţifice fie pentru a reprezenta scheletul unei molecule (legături şi nuclee atomice) fie pentru a reprezenta întreg volumul fiecărui atom fără a arăta clar scheletul.

Modelele de schelet pot fi de tip sfere şi beţişoare sau de tip Dreiding.

În modelele de tip sfere-beţişoare atomii sunt sfere unite prin beţişoare dispuse într-un unghi corespunzător valenţei şi hibridizării atomului (carbonul cu hibridizare sp^3 este reprezentat printr-o sferă cu patru beţişoare cu un unghi de $109^0 28'$ între ele; hidrogenul este reprezentat printr-o sferă cu un beţişor etc).

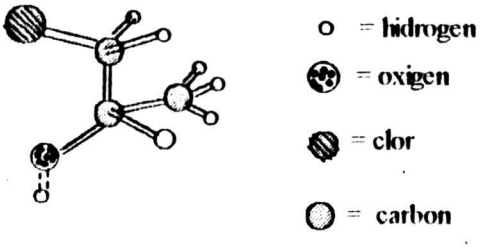


Fig.1.7. Modelul mecanic al 1-clor-2-propanolului

Modelele Dreiding redau la scară unghiurile şi legăturile de valenţă. Sunt formate din tije, de lungimea unei raze covalente, sudate într-un punct (corespunzător atomului) sub un unghi corespunzător hibridizării.

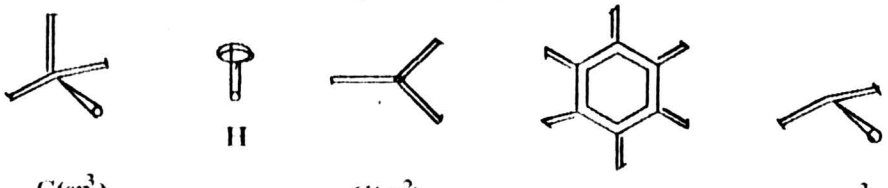


Fig. 1.8. Modele Dreiding

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Modelele pentru reprezentarea volumului, modelele Stuart-Briegleb sau modele cu calotă sunt construite din calote corespunzătoare fiecărui atom pentru fiecare stare de valenţă în parte. Calotele se obţin prin tăierea unor segmente de sferă. Distanţa de la centrul sferei la planul de tăiere trebuie sa fie egală cu raza covalentă (la scară). La îmbinarea celor două calote se obţine o distanţă între centrele sferelor egală cu distanţa interatomică (la scară).

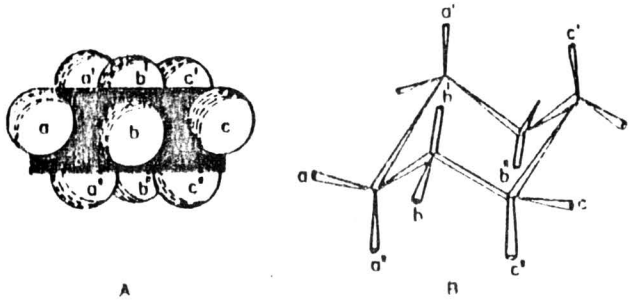


Fig. 1.9. Compararea modelelor cu calotă (A) şi modelelor Dreiding (B)

în cazul ciclohexanului (scaun)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. STABILIREA STRUCTURII COMPUŞILOR ORGANICI

Metodele de cercetare ale structurii compuşilor organici au la bază relaţiile ce există între proprietăţile fizice şi chimice ale substanţelor şi structura lor moleculară.

Etapele determinării structurii unui compus organic sunt următoarele:

- separarea compusului organic din amestec şi purificarea lui pentru a izola o specie chimică unică,
- efectuarea unor probe preliminare pentru verificarea purităţii şi obţinerea unor informaţii prin determinarea constantelor fizice, cromatografie;
- efectuarea analizei elementale cantitative şi calitative pentru obţinerea formulei brute;
- determinarea masei moleculare pentru stabilirea formulei moleculare;
- determinarea proprietăţilor pentru stabilirea formulei de structură prin metode chimice (analiza funcţională calitativă şi cantitativă) şi metode fizice.

Ca o ultimă etapă se poate face verificarea modelului structural elaborat prin sinteza substanţei cercetate pornind de la componente cu structuri cunoscute şi care reacţionează prin mecanisme cunoscute.

2.1. Separarea şi purificarea compuşilor organici

O substanţă organică pentru a fi studiată este necesar ca ea să se găsească în stare pură.

Compuşii organici rezultaţi prin sinteză sunt în general impurificaţi cu produşi secundari ce se formează în sinteza respectivă şi uneori chiar cu substanţele iniţiale de la care s-a plecat în efectuarea sintezei şi de aceea este necesară izolarea din amestecul iniţial cu ajutorul metodelor de separare fracţionare a amestecurilor de compuşi organici. Această operaţie este curent denumită „analiză imediată".

2.1.1. Separarea compuşilor organici

Prin capacitatea multiplă de reactivitate a combinaţiilor organice, problema separării unui amestec de substanţe organice, este mai complexă decât în cazul substanţelor anorganice. Nu este posibilă stabilirea unui procedeu general de separare.

Amestecurile formate din mai multe substanţe organice se pot separa prin:

- metode fizice (distilare, sublimare, recristalizare etc);
- solubilitatea diferenţiată a unor substanţe organice în anumiţi solvenţi, acizi sau baze;
- folosirea uneori a unor metode chimice şi biochimice.

Procedeele prin care se pot separa amestecurile de substanţe organice sunt în funcţie de starea de agregare şi de solubilitatea acestora.

Amestecul de substanţe organice solid-solid se poate separa în componente prin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- recristalizare fracţionată;
- extracţie cu solvenţi;
- sublimare.

Amestecul de substanţe organice solid-lichid se poate separa prin filtrare la presiune atmosferică, la presiune redusă sau mărită.

Procedeele prin care se pot separa componentele unui amestec de substanţe lichid-lichid sunt în funcţie de miscibilitatea componentelor. Amestecul de substanţe lichide miscibile se poate separa prin distilare fracţionată, când nu formează amestec azeotrop. (Amestecul azeotrop este un amestec din două sau mai multe lichide, luate într-o anumită proporţie şi care are temperatura de fierbere constantă, temperatură care poate fi inferioară sau superioară temperaturii de fierbere a componenţilor individuali). Componentele amestecului azeotrop se separă prin demixtiune de obicei folosind extracţia cu solvenţi. Când unul din componenţi este apa şi este în cantitate mică se foloseşte un deshidratant ($CaCl_2$, Na_2SO_4 anh. $MgSO_4$ anh. etc.).

Distilarea fracţionată este o metodă de izolare a unui compus organic dintr-un amestec alcătuit din mai mulţi compuşi lichizi miscibili. Ea se bazează pe diferenţa între punctele de fierbere ale componenţilor. Dacă temperaturile de fierbere ale componenţilor diferă cu mai mult de 80^0C, distilarea fracţionată se realizează într-o instalaţie de distilare simplă; dacă între temperaturile de fierbere diferenţa este mai mică, distilarea fracţionată se realizează cu coloane de fracţionare (rectificare).

Amestecul de lichide parţial miscibile se separă prin :

- extracţie cu solvenţi - discontinuă sau continuă;
- spargerea emulsiei cu un electrolit.

Extracţia cu solvenţi realizează separarea unuia sau a mai multor componente dintr-un material solid sau lichid cu ajutorul solvenţilor. Operaţia se bazează pe diferenţa de solubilitate a acestor substanţe într-un dizolvant corespunzător.

Amestecul de lichide nemiscibile se separă prin decantare.

2.1.2. Purificarea substanţelor organice

Metodele de purificare utilizate sunt în funcţie de starea de agregare a compuşilor organici.

Substanţele organice solide se pot purifica prin:

- recristalizare şi
- sublimare.

Recristalizarea se bazează pe diferenţa de solubilitate a unui compus în raport cu impurităţile într-un solvent adecvat. Substanţa ce urmează a fi purificată trebuie sa fie insolubilă (solubilitate redusă) la rece în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solventul ales, dar foarte solubilă la temperatura lui de fierbere. Din soluţia concentrată formată la fierbere după adăugare de cărbune animal şi filtrare, prin răcire cristalizează substanţa purificată, iar impurităţile rămân dizolvate în solvent.

Sublimarea, se bazează pe proprietatea unor substanţe organice de a trece, prin încălzire direct din starea solidă în starea de vapori şi de a trece prin condensarea vaporilor, direct în stare solidă. Metoda are aplicabilitate restrânsă deoarece nu toate substanţele au proprietatea de a sublima. Pentru a fi sublimabilă o substanţă organică trebuie să posede o presiune parţială de vapori apreciabilă la presiune normală, de exemplu, naftalina.

Substanţele organice lichide pot fi purificate prin:

- distilare simplă la presiune atmosferică;
- distilare simplă la presiune redusă şi
- antrenare cu vapori

Distilarea simplă este o metodă de purificare în special a substanţelor lichide. Ea se realizează prin transformarea substanţei lichide în vapori prin fierbere şi condensarea vaporilor obţinuţi cu ajutorul unui sistem convenabil de răcire cu obţinerea lichidului pur.

Temperatura de fierbere este caracteristică pentru fiecare substanţă şi ea rămâne constantă în timpul fierberii. Distilarea simplă se realizează în scopul purificării unei substanţe impurificate cu mici cantităţi de altă substanţă cu temperatura de fierbere mai scăzută sau mai ridicată decât a substanţei supuse purificării.

Distilarea simplă la presiune redusă se foloseşte în cazul substanţelor termolabile (substanţe care se descompun prin distilare la temperatura lor normală de fierbere).

Deoarece un lichid intră în fierbere atunci când tensiunea sa de vapori egalează presiunea mediului, prin scăderea presiunii din instalaţie, lichidul intră în fierbere la o temperatură inferioară punctului său normal de fierbere.

Antrenarea cu vapori este o metodă de purificare sau de separare a compuşilor organici bazată pe evaporarea şi deplasarea componenţilor cu ajutorul vaporilor de apă sau a altor solvenţi.

Prin această metodă se purifică şi substanţe termolabile şi se bazează pe faptul ca în cazul unui amestec heterogen tensiunile de vapori ale componentelor (substanţă organică plus apa) sunt independente una faţă de alta. Acest amestec heterogen va intra în fierbere la o temperatură la care suma tensiunilor parţiale de vapori egalează presiunea mediului. Această temperatură va fi inferioară temperaturii de fierbere a lichidului mai volatil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2. Controlul purității compușilor organici

Criteriile practice de stabilirea purității compușilor organici le constituie constantele fizice ale acestora.

Cele mai utilizate constante fizice sunt:

- temperatura de topire,
- temperatura de fierbere,
- densitatea,
- indicele de refracție.

Principala caracteristică a constantelor fizice o constituie faptul că valoarea lor se modifică în prezența impurităților.

În general se consideră că o substanță este pură dacă valoarea unei constante fizice rămâne neschimbată după două operații succesive de purificare.

Metoda cromatografică este utilizată pentru separarea și identificarea substanțelor organice și se bazează pe distribuția diferită a componentelor unui amestec într-o fază mobilă (gazul, solventul sau amestecul de solvenți care produce deplasarea substanțelor prin masa de absorbant) și o fază staționară (adsorbantul sau diferitele substanțe îmbibate într-un suport adsorbant) având ca urmare deplasarea cu viteză diferită a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare.

Sub aspect analitic, metodele cromatografice permit stabilirea numărului de componenți și eventual identificarea lor.

2.3. Analiza elementală

Analiza elementală a unui compus organic reprezintă totalitatea reacțiilor chimice prin care se poate preciza natura elementelor ce compun substanța cercetată (analiza elementală calitativă) și raportul numeric dintre atomii diferitelor elemente prezente (analiza elementală cantitativă).

2.3.1. Analiza elementală calitativă

Aceasta analiză se desfașoară pe baza unor reacții chimice în ale căror produși finali sunt ușor de identificat elementele chimice prezente.

2.3.1.1. Carbonul se identifică prin încălzirea până la descompunere a unei probe, din substanță de cercetat, în oxid de cupru:

$$(C) + 2\,CuO \rightarrow CO_2 + 2\,Cu$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bioxidul de carbon care se formează datorită existenţei carbonului în probă, se pune în evidenţă prin formarea unui precipitat de carbonat de calciu la barbotarea lui printr-o soluţie de hidroxid de calciu.

2.3.1.2. Hidrogenul se identifică tot prin încălzirea probei până la descompunere cu oxid de cupru.

$$(H) + CuO \rightarrow H_2O + Cu$$

Formarea apei care se depune pe pereţii mai reci ai eprubetei este o dovadă a existenţei hidrogenului în probă.

Celelalte elemente organogene (azot, sulf, halogeni) sunt identificate din soluţia Lassaigne obţinută prin descompunerea termică a substanţei în prezenţă de sodiu, când se formează compuşi anorganici uşor de identificat prin reacţii specifice chimiei anorganice.

$$(C, N, S, X) + Na \rightarrow NaCN + Na_2S + NaX$$

2.3.1.3. Azotul se identifică prin tratarea soluţiei Lassaigne cu sulfat de fier şi clorură ferică. Formarea unui precipitat albastru de hexacianoferat de fier sau albastrul de Berlin indică prezenţa unui conţinut mare de azot în probă; o coloraţie verde-albastruie indică un conţinut scăzut de azot în probă.

$$2NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \rightarrow Fe4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

albastru de Berlin

2.3.1.4. Sulful se identifică prin tratarea soluţiei Lassaigne ce conţine proba, cu acetat de plumb. Formarea unui precipitat negru de sulfură de plumb indică prezenţa sulfului în probă.

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COONa$$

2.3.1.5. Halogenii se identifică prin tratarea soluţiei Lassaigne ce conţine proba cu azotat de argint. Formarea unui precipitat de halogenură de argint indică prezenţa unui halogen în probă.

$$NaX + AgNO_3 \rightarrow AgX\downarrow + NaNO_3$$

2.3.2. Analiza elementală cantitativă

Prin această analiză se stabilesc cantităţile procentuale din fiecare element identificat prin analiza elementală calitativă, cu excepţia oxigenului care se determină prin diferenţă. Dozările se realizează de obicei prin combustia substanţei de analizat şi cântărirea produşilor rezultaţi.

2.3.2.1. Dozarea carbonului şi hidrogenului se realizează prin combustie în prezenţa unui exces de de oxigen şi catalizator CuO, Pt, permanganat de potasiu etc.

$$Subst.(C,H) \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$$

Bioxidul de carbon şi apa care rezultă din reacţie sunt culese în tuburi de absorbţie care sunt cântărite înainte şi după absorbţie. Un tub conţine anhidrona (perclorat de magneziu) pentru reţinerea vaporilor de apă,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

celălalt tub conține ascarit (hidroxid de sodiu fin divizat) pentru transformarea bioxidului de carbon în carbonat de sodiu. Pot fi folosite și alte materiale absorbante.

Cunoscând greutatea probei și cantitatea de bioxid de carbon și respectiv apa rezultată din combustia probei se calculează procentul de carbon și hidrogen din relații:

$$\%C = \frac{300 \cdot a}{11\,s} \quad ; \quad \%H = \frac{100 \cdot b}{9\,s}$$

a = cantitatea de CO_2; b = cantitatea de H_2O; s = cantitatea de substanță folosită.

$$\begin{array}{l} 44\ g\ CO_2 \text{ ---------- } 12\ g\ C \\ a\ g\ CO_2 \text{ ---------- } x\ g\ C \end{array}$$

$$x = \frac{a \cdot 12}{44} = \frac{3a}{11}$$

$$\begin{array}{l} s\ g\ substanta \text{ ---------- } x\ g\ C \\ 100\ g\ \text{ " " } \text{ ---------- } \%\ C \end{array}$$

$$\%C = \frac{100 \cdot 3a}{11\,s}$$

$$\begin{array}{l} 18\ g\ H_2O \text{ ---------- } 2\ g\ H \\ b\ g\ H_2O \text{ ---------- } y\ g\ H \end{array}$$

$$y = \frac{2b}{18} = \frac{b}{9}$$

$$\begin{array}{l} s\ g\ substanta \text{ -------- } y\ g\ H \\ 100\ g\ substanta \text{ -------- } \%\ H \end{array}$$

$$\%H = \frac{100 \cdot b}{9 \cdot s}$$

În metodele moderne dozarea produșilor de combustie se face prin cromatografie, prin legarea tubului de combustie direct la un gaz-cromatograf care separă și evaluează cantitatea de apă și bioxid de carbon.

2.3.2.2. Dozarea azotului se realizează prin metoda Dumas și constă în oxidarea substanței de analizat la oxizi de azot și reducerea acestora la azot elementar în prezență de oxid de cupru în curent de bioxid de carbon. Azotul pus în libertate este dozat gaz-volumetric într-o biuretă (azotometru) umplută cu soluție de hidroxid de potasiu 50% unde se absoarbe CO_2 și se măsoară volumul azotului.

Calculul procentului de azot se face cu formula:

$$\%N = \frac{100 \cdot V \cdot a}{S}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V = volumul de azot măsurat,

a = masa în ml de azot la presiunea şi temperatura la care s-a măsurat volumul,

S = cantitatea de probă supusă analizei (mg)

În metodele moderne combustia este cuplată cu gaz-cromatografie, iar azotul se dozează prin prelucrarea cromatogramei respective, împreună cu carbonul şi hidrogenul.

2.3.2.3. Dozarea sulfului se realizează cel mai frecvent cu ajutorul metodei Schönniger. Analiza are loc prin arderea substanţei organice ce conţine sulf într-o nacelă de platină, în atmosferă oxidantă, într-un vas ermetic închis în care s-a introdus apă oxigenată şi oxigen. Bioxidul şi trioxidul de sulf formaţi sunt transformaţi de apa oxigenată în acid sulfuric. Dozarea ionului sulfat se realizează volumetric prin titrarea probei cu soluţie de azotat de bariu 0,01 N.

Calculul se face cu ajutorul formulei:

$$\%S = \frac{16 \cdot V \cdot f}{100 \cdot s}$$

V = volumul soluţiei de azotat de bariu 0,01 N folosit la titrare;

f = factorul soluţiei de azotat de bariu 0,01 N;

s = cantitatea de probă luată în analiză.

2.3.2.4. Dozarea halogenilor se realizează tot prin metoda Schönniger (ca şi pentru dozarea sulfului); titrarea produşilor de ardere (ioni de halogenură ca: Cl^-, Br^- sau I^-) făcându-se volumetric cu ajutorul soluţiei de azotat de argint 0,01 N.

Calculul procentului de halogen se face folosind formula:

$$\%X = \frac{A_x \cdot a \cdot f}{10 \cdot s}$$

A_x = masa atomică a halogenului care se dozează;

a = volumul soluţiei de azotat de argint 0,01 N folosit;

f = factorul de corecţie al soluţiei de azotat de argint 0,01 N

s = cantitatea de substanţă luată în lucru

2.3.3. Determinarea formulei procentuale şi a formulei brute

Din datele analizei elementale se stabileşte concentraţia procentuală, care reprezintă conţinutul fiecărui element din 100 g substanţă. Dacă suma acestor procente este 100% substanţă conţine numai elementele dozate (C, H, N, S, X). Dacă suma este mai mică atunci diferenţa reprezintă conţinutul procentual de oxigen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formula brută reprezintă raportul între numărul atomilor din moleculă şi se obţine prin împărţirea concentraţiei procentuale la greutatea atomică a fiecărui element; pentru a avea valori întregi se împarte la numărul cel mai mic.

Exemplu:

Ştiind că o substanţă organică are compoziţia procentuală: 60% C, 5% H şi 35% N se găseşte ca formula brută este: $(C_2H_2N)_n$ prin următoarele calcule:

$$\underline{C}: \quad \frac{60}{12} = 5 \; ; \quad \underline{H}: \quad \frac{5}{1} = 5 \; ; \quad \underline{N}: \quad \frac{35}{14} = 2{,}5$$

Rapoartele se împart la 2,5.

$$C: \quad \frac{5}{2{,}5} = 2 \; ; \quad H: \quad \frac{5}{2{,}5} = 2 \; ; \quad N: \quad \frac{2{,}5}{2{,}5} = 1$$

2.4. Determinarea masei moleculare

Pentru a putea stabili formula moleculară din formula brută este necesar să se cunoască masa moleculară.

Determinarea masei moleculare se poate face prin metode chimice şi metode fizice.

2.4.1. Metode chimice

Determinarea masei moleculare prin metode chimice se bazează pe transformarea substanţei cercetate într-un derivat în care un atom oarecare este substituit cu un alt atom sau radical a cărui masă este cunoscută. De la caz la caz se pot alege diferite transformări chimice ale substanţei studiate.

De exemplu, pentru determinarea masei moleculare a unui acid carboxilic se poate realiza transformarea sa în sare de argint.

$$R\text{-}COOH + AgOH \rightarrow R\text{-}COOAg + H_2O$$

Masa moleculară a sării de argint va fi:

$$M_{sare} = M + 109\text{-}1$$

unde: M = masa moleculară a acidului;

108 = masa atomică a argintului;

1 = masa atomică a hidrogenului (atomul substituit).

Dacă a (grame) de acid concentrat corespund la b (grame) de sare , se poate scrie:

a g acid.....b g sare

M acid.....M + 108-1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M_{acid} = \frac{a \cdot (M + 108 - 1)}{b} \quad ; \quad \boxed{M = \frac{107a}{b-a}}$$

Metodele chimice au dezavantajul că necesită cunoaşterea naturii chimice a substanţei cercetate (aldehida, cetona, acid etc) şi a numărului de grupe funcţionale.

2.4.2. Metode fizice

2.4.2.1. Metoda densităţii gazelor sau vaporilor

Pentru gaze sau substanţe care pot fi transformate în stare gazoasă masa moleculară se poate stabili pe baza legilor gazelor utilizând formula:

$$M = 22,4 \cdot d^0$$

în care d^0 este densitatea gazului la 0^0C şi la presiunea de 1 atm.

Ecuaţia este valabilă numai pentru gaze ideale.

Pentru determinarea masei moleculare se poate utiliza masa moleculară şi densitatea unui gaz de referinţă precum şi densitatea substanţei studiate.

$$M = \frac{M_{etalon} \cdot d}{d_{etalon}}$$

În practică se foloseşte de obicei drept gaz de referinţă (etalon) aerul ($M = 28,96$ şi $d = 1$). Deci formula de calcul va fi :

$$M = 28,96 \cdot d$$

2.4.2.2. Metoda ebulioscopică şi metoda crioscopică

În cazul substanţelor lichide cu volatilitate scăzută sau a celor solide determinarea maselor lor moleculare se poate face utilizând metoda ebulioscopică şi metoda crioscopică folosind relaţia:

$$M = K \frac{1000 \cdot g_1}{\Delta t \cdot g_2}$$

în care k = constanta ebulioscopică sau crioscopică;

g_1 = cantitatea de substanţă utilizată;

g_2 = cantitatea de solvent utilizat;

Δt = variaţia de temperatură.

Constanta ebulioscopică reprezintă creşterea temperaturii de fierbere a unei soluţii faţă de temperatura de fierbere a dizolvantului la dizolvarea unui mol de substanţă în 1000 g dizolvant.

Constanta crioscopică reprezintă scăderea temperaturii de topire a soluţiei la dizolvarea unui mol de substanţă în 1000 g de dizolvant.

În ambele cazuri se lucrează cu concentraţii molale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.4.2.3. Spectrometria de masă

Dintre metodele fizice de determinare a masei moleculare este des utilizată spectrometria de masă.

La atacarea unei substanţe cu un fascicol de electroni de energie convenabilă, moleculele substanţei se transformă prin pierderea unui electron, într-un ion molecular.

$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

Deoarece sarcina acestui ion este cu o foarte mare probabilitate egală cu unitatea, raportul m/e (masa faţă de sarcină) înregistrat în spectrul respectiv, reprezintă chiar masa ionului molecular, deci masa moleculară a substanţei studiată:

$$M = \frac{m}{e}$$

2.4.3. Determinarea formulei moleculare

Formula moleculară reprezintă felul şi numărul real al atomilor dintr-o moleculă.

Cunoscând formula brută şi masa moleculară se poate stabili formula moleculară. Aceasta este egală cu formula brută sau este un multiplu al ei.

Exemplu: o substanţă cu formula brută $(CHO)_n$ şi greutatea moleculară 58 va avea formula moleculară $(CHO)_2$ sau $C_2H_2O_2$.

Cunoscând formula procentuală şi greutatea moleculară se poate calcula direct formula moleculară, neglijând formula brută.

Calculul se face aplicând relaţia:

$$nr.atomi = \frac{\% \cdot M}{A \cdot 100}$$

unde: M = masa moleculară a substanţei;

A = masa atomică a elementului al cărui procent este notat cu %
şi al cărui număr de atomi se urmăreşte.

Pentru verificarea valabilităţii unei formule moleculare există câteva reguli empirice:

- suma tuturor covalenţelor elementelor componente trebuie să fie un număr par;
- masa moleculară a unei hidrocarburi este întotdeauna un număr par;
- masa moleculară a compuşilor organici alcătuiţi din C, H, O şi S este întotdeauna un număr par;
- masa moleculară a compuşilor organici care conţin un număr impar de atomi de azot este întotdeauna un număr impar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nesaturarea echivalentă N.E. sau cifra de nesaturare indică nesaturarea globală datorată prezenței unor legături multiple sau a unor cicluri. Pentru un caz general, al unei formule moleculare $C_aH_bO_cN_dX_e$ nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$N.E. = \frac{(2a+2)-(b-d+e)}{2}$$

în care: 2a + 2 = numărul total de atomi de hidrogen din molecula alcanului cu același număr de atomi de carbon; se observă că numărul atomilor de oxigen (și celelalte elemente bivalente) nu intervine în calcul.

Valorile N.E. nu pot fi decât numere întregi și pozitive.

Pentru N.E. = 0, 1, 2, 3 compuși sunt alifatici aciclici și ciclici;

N.E. = 4, 5, 6 compuși cu structura aromatică monomoleculară

N.E. = > 7 compuși cu structura aromatică polinucleară.

2.5. Stabilirea proprietăților chimice și fizice

Pentru stabilirea structurii chimice a unei substanțe se folosesc fie metode chimice, fie metode fizice sau tehnici combinate din cele două tipuri de metode.

2.5.1. Metode chimice

În cazul folosirii metodelor chimice substanța cercetată este supusă anumitor transformări chimice, identificându-se și dozându-se produșii rezultați; studiul naturii și cantității acestora permite să se emită ipoteze asupra compusului inițial.

Principalele procese chimice folosite în acest scop sunt: oxidarea, reducerea, hidroliza.

Metodele chimice de stabilire a structurii compușilor organici includ și analiza funcțională calitativă și cantitativă care stabilește prin reacții specifice, natura și numărul grupărilor funcționale prezente într-o moleculă.

De exemplu:

- Compușii organici nesaturați sunt ușor de identificat și respectiv de dozat prin reacția de adiție a bromului din soluție de tetraclorură de carbon. Decolorarea rapidă a soluției (reacția nu necesită lumină ca în cazul alcanilor) este o indicație certă despre prezența unei nesaturări. Evaluarea cantitativă de brom reținut de o anumită cantitate de substanță permite precizarea prezenței de legături duble sau triple.

Nesaturarea se mai pune în evidență cu soluție alcalină sau neutră de permangant de potasiu. Schimbarea culorii soluției de la roșu-violet la brun constituie dovada prezenței unei legături duble care a fost oxidată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Hidrocarburile aromatice pot fi puse în evidenţă prin formarea de produşi colorați prin reacţia cu cloroform sau tetraclorura de carbon în prezenţă de triclorură de aluminiu.

- Alcoolii se pot pune în evidenţă prin colorațiile care se formează la tratarea cu vanilină şi acid sulfuric.

- Aldehidele alifatice sunt de obicei identificate cu reactivul Schiff. Acesta este o soluţie apoasă de fucsină decolorată cu bioxid de sulf. Reacţionând cu aldehidele alifatice acidul fucsinsulfuric reface cromoforul chinoidic al fucsinei, care astfel se recolorează.

Aldehidele reduc de asemenea reactivul Fehling la Cu_2O care se depune sub formă de precipitat roşu-cărămiziu sau în cazul aldehidei formice, reducerea reactivului decurge până la formarea cuprului metalic.

Aldehidele reduc reactivul Tollens cu formarea unei oglinzi de argint (reactivul este format dintr-o soluţie de azotat de argint şi amoniac).

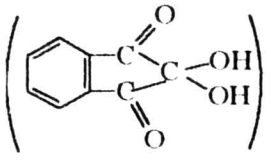
Aldehidele alifatice şi aromatice pot fi identificate şi dozate prin intermediul compuşilor de condensare cu compuşi cu azot. Se utilizează frecvent 2,4-dinitrofenilhidrazina care formează cu orice aldehidă (la fel şi cu cetone) 2,4-dinitrofenilhidrazone cristaline cu punct de topire caracteristic.

- Acizii carboxilici pot fi identificaţi cu uşurinţă datorită efervescenţei ce se produce la tratarea lor cu carbonat de sodiu.

Identificarea acizilor carboxilici se poate realiza prin reacţia cu reactivul Griess care conduce la formarea unei colorații roşii sau oranj.

(Reactivul Griess I este format dintr-o soluţie apoasă de sulfanilat de sodiu şi azotit de sodiu, iar reactivul Griess II este format dintr-o soluţie etanolică de α-naftilamină)

- Aminoacizii pot fi identificaţi cu ajutorul ninhidrinei pe baza coloraţiei albastre care se formează (ninhidrina este tricetohidridenhidrat).



Metodele chimice au câteva dezavantaje: durată de timp mare, consum mare de substanţă, informaţii limitate.

2.5.2. Metode fizice

Metodele fizice de determinare a structurii chimice au apărut în ultimile decenii şi s-au impus rapid datorită avantajelor pe care le prezintă faţă de metodele chimice şi anume:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- necesită un consum redus de timp,
- sunt sensibile şi reproductibile,
- furnizează o cantitate mare de informaţii structurale,
- necesită cantităţi mici de substanţă care în final în majoritatea cazurilor se recuperează

În funcţie de complexitatea structurală a substratului care se studiază se folosesc una sau mai multe metode fizice.

Pentru studiul substanţelor organice cele mai utilizate metode sunt:

- Spectroscopia în infraroşu (IR)
- Spectroscopia în ultraviolet şi vizibil (UV şi VIZ);
- Rezonanţa magnetică nucleară (^{1}HRMN, ^{13}C-RMN);
- Spectroscopia de masă;
- Rezonanţa paramagnetică electronică (RPE) sau rezonanţa electronică de spin (RES).

Fiecare metodă spectrală aduce informaţii specifice:

- spectroscopia IR indică prezenţa anumitor grupe funcţionale în moleculă;
- spectrele UV-VIZ aduc informaţii asupra sistemului cromofor-auxocrom din moleculele organice, fiind caracteristice în special moleculelor nesaturate şi conjugate;
- rezonanţa magnetică nucleară indică numărul şi tipul atomilor de hidrogen şi carbon din moleculă, permiţând determinări de configuraţie şi conformaţie;
- spectrometria de masă indică masa şi elementele structurale obţinute prin fragmentarea ionilor;
- metoda rezonanţei paramagnetice electronice este aplicată numai compuşilor ce conţin electroni impari, centrii paramagnetici cum sunt de exemplu, radicalii liberi.

2.5.2.1. Spectroscopia în infraroşu

Dacă o substanţă organică absoarbe radiaţii infraroşii au loc tranziţii între nivelele ei vibratorii. Energia necesară acestor tranziţii este de câteva Kcal/mol (10^{-2} – 10 Kcal/mol); tranziţiile vibratorii sunt însoţite de tranziţii rotatorii care necesită energii mai mici (10^{-4} – 10^{-2} Kcal/mol).

Aceste două tipuri de tranziţii conduc la apariţia benzilor caracteristice spectrelor IR.

Un spectru IR reprezintă curba absorbţiei de energie radiantă (din domeniul IR) de către moleculele probei în funcţie de lungimea de undă sau frecvenţa radiaţiei.

Domeniul IR al radiaţiilor electromagnetice se găseşte situat în domeniul lungimilor de undă cuprins între 0,8-200 μm (1 μm = 10^{-6} m). Domeniul uzual pentru chimia organică este situat între 2,5 şi 25 μm .

Abscisa unui spectru IR este gradată în lungimi de unda λ(μm) sau mai des în frecvenţe exprimate ca numere de undă ῡ (cm^{-1}).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relaţia de conversie a lungimii de undă în număr de undă este:

$$\tilde{\nu}\ (cm^{-1}) = \frac{10000}{\lambda(\mu m)}$$

Exprimat în numere de undă domeniul IR uzual în chimia organică este cuprins între 4000 şi 400 cm^{-1}.

Poziţia unui maxim de absorbţie în spectrul IR (ca lungime de undă sau ca număr de undă) este dependentă de tăria legăturii, de masa redusă a sistemului în vibraţie şi de factorii intra- şi intermoleculari:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

unde: c = viteza luminii (exprimată în $cm \cdot s^{-1}$);

k = tăria legăturii, constanta de forţă (exprimată în $N \cdot m^{-1}$);

$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ este masa redusă

m_1 şi m_2 = masele absolute ale atomilor ce formează legătura.

Vibraţiile moleculare care au loc la absorbţia unor radiaţii din domeniul IR sunt de două feluri:

- vibraţii de întindere sau vibraţii de valenţă (ν) şi
- vibraţii de deformaţie (δ).

Vibraţiile de valenţă se produc de-a lungul axei legăturii chimice respective, cu păstrarea unghiului dintre legături şi cu modificarea distanţei dintre atomi. Vibraţiile de valenţă pot fi simetrice şi asimetrice .

Vibraţiile de valenţă se notează cu ν, specificându-se legătura la care se referă (ν_{C-H}, ν_{N-H} etc).

Vibraţiile de deformaţie conduc la o modificare a unghiului de valenţă. Acestea se produc în plan sau în afara planului. Ele pot fi: vibraţii de forfecare, legănare în plan, legănare în afara planului şi torsionare (Fig.2.1.)

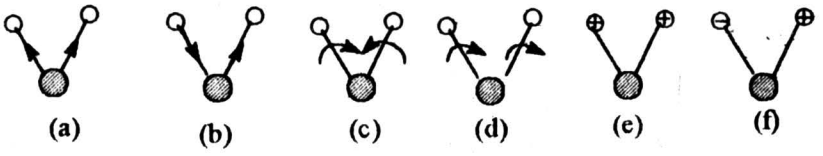


Fig 2.1. Tipuri de vibraţie ale grupei CH_2: vibraţie de valenţă simetrică (a) şi antisimetrică (b), forfecare (c), legănare în plan (d), legănare în afara planului (e) şi torsionare (f)

Aplicaţii ale spectroscopiei IR

Spectroscopia în infraroşu şi-a găsit un important şi larg domeniu de aplicabilitate în determinarea structurii moleculelor compuşilor organici.

Prin corelarea poziţiei şi formei benzilor de absorbţie se pot trage concluzii asupra:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- existenței în moleculă a unor grupe funcționale sau fragmente structurale;
- tipurilor legăturilor;
- efectelor electronice, sterice;
- existenței legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare, a chelaților, a unor stereoizomeri.

Un exemplu caracteristic îl oferă alcoolii. Astfel, frecvența vibrației de valență a legăturii O-H variază în seria:

υ_{OH}		
Alcool primar	Alcool secundar	Alcool terțiar
3642 cm^{-1}	3629 cm^{-1}	3618 cm^{-1}

Scăderea valorii υ_{O-H} se datorește efectului +I al catenei hidrocarbonate care conduce la scăderea constantei de forță a legăturii. Aceste frecvențe apar în cazul alcoolilor în stare neasociată (stare gazoasă, soluții foarte diluate sau soluții în solvenți nepolari).

În solvenți polari, în soluții concentrate ca și în probe solide si lichide, frecvențele υ_{O-H} din alcooli se modifică mult datorită asocierii intermoleculare prin legături de hidrogen:

υ_{O-H} dimer	υ_{O-H} polimer	υ_{O-H} polioli
(Legături de hidrogen intermoleculare)	(Legături de hidrogen intermoleculare)	(Legături de hidrogen intramoleculare)
3500-3600 cm^{-1}	3200-3400 cm^{-1}	3450-3600 cm^{-1}

Prin spectroscopia IR se poate face diferențierea între tipul de legături de hidrogen ce se formează: legăturile de hidrogen intramoleculare nu variază cu diluția, în timp ce legăturile de hidrogen intermoleculare variază cu diluția.

Prin spectroscopia IR se pot face nu numai analize calitative ci și determinări cantitative și se poate realiza controlul purității.

S-a constatat că spectrul IR al unui amestec de compuși care nu reacționează între ei constituie o însumare a spectrelor fiecărui compus și absorbția determinată de o substanță este proporțională cu concentrația sa în amestec. Astfel s-au dozat orto-, meta- și paraxilenul în benzine.

Pentru moleculele mai simple, prin folosirea frecvenței de vibrație și a momentelor de inerție determinate din spectrul IR, cu ajutorul mecanicii cuantice, s-a reușit să se calculeze entropia moleculară.

Spectroscopia în IR și-a adus o importantă contribuție în elucidarea unor mecanisme de reacție (prin determinarea structurii intermediarilor neizolabili) și în stabilirea cineticii unor reacții.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Vastul material documentar a permis întocmirea unor tabele în care sunt incluse pentru diferite unităţi structurale sau tipuri de legături din substanţele organice frecvenţele şi intensităţile benzilor de absorbţie în IR.

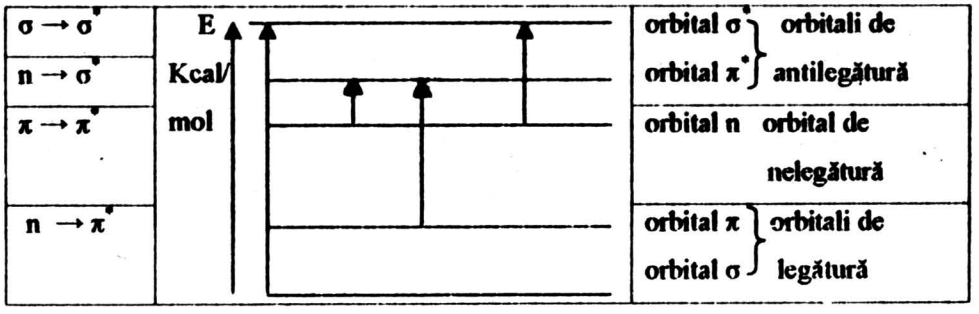
Chiar dacă cunoscând benzile de absorbţie caracteristice diferitelor grupe funcţionale situate la anumite frecvenţe caracteristice numite frecvenţe de grup, nu întotdeauna acestea se pot atribui cu precizie vibraţiei unei anumite legături sau particularităţi structurale, spectrele IR sunt absolut caracteristice pentru fiecare substanţă în parte, ceea ce a făcut ca ele sa fie considerate amprenta digitală a substanţei respective.

2.5.2.2. Spectroscopia în ultraviolet şi vizibil

Domeniul ultraviolet (UV) şi vizibil (VIS) al radiaţiilor electromagnetice este cuprins în intervalul de lungime de undă de la 1000 Å (100 nm) pâna la 8000 Å (800 nm); aceste radiaţii au valori energetice cuprinse între 286 şi 35,7 Kcal/mol.

Deoarece energia cuantelor din spectrul ultraviolet şi vizibil este mai mare decât a celor din spectrul IR, la interacţia acestor radiaţii cu moleculele organice se produc şi tranziţii electronice între două stări energetice diferite în afară de modificări ale energiei rotatorii şi vibratorii. Au loc salturi ale anumitor electroni din moleculă de pe un nivel energetic inferior pe un nivel energetic superior; un electron poate trece prin absorbţie de energie dintr-un orbital molecular de legătură σ sau π sau de nelegătură n într-un orbital molecular de antilegătură σ^* şi π^*.

Astfel apar pentru moleculele organice următoarele tipuri de tranziţii electronice:



Tranziţiile de tip $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sunt caracterizate prin cele mai mari energii, deci ele apar prin absorbţia radiaţiilor cu cele mai mici lungimi de undă. Benzile corespunzătoare acestor tranziţii apar la valori $\lambda < 200$ nm. Deoarece în această regiune lumina este absorbită şi de oxigenul din aer determinările necesită tehnici speciale, de lucru în vid (UV de vid).

Datorită absorbţiei la λ mici, care de cele mai multe ori nu se determină, unele substanţe organice pot fi utilizate ca solvenţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Domeniul UV:

- de vid (sau îndepărtat) < 200 nm
- de cuarţ (sau ultraviolet) 200-400 nm

Tranziţiile de tipul $\pi \rightarrow \pi^*$ sunt caracteristice moleculelor cu duble legături (C=C, C=O, C=N, etc). Benzile corespunzătoare, importante pentru analiza structurală organică sunt situate la $\lambda \approx$ 170-250 nm. Poziţia lor este influenţată de conjugarea cu alte grupări (cromofore sau auxocrome).

Tranziţiile de tipul $n \rightarrow \sigma^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$ sunt caracteristice sistemelor heteroatomice cu electroni neparticipanţi.

Benzile corespunzătoare tranziţiei $n \rightarrow \sigma^*$ apar în domenii situate la lungimi de undă cuprinse între λ = 180-260 nm.

Tranziţiile $n \rightarrow \pi^*$ se manifestă în spectru sub forma unor benzi ce apar situate la lungimi de undă cuprinse între λ = 270-370 nm.

Tabelul nr.2.1 Energetica tranziţiilor electronice

Tip de tranziţii	Exemple	λ (nm)	ΔE (Kcal/mol)	Domeniul spectral
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH_3	125	229	UV-vid
$n \rightarrow \sigma^*$	CH_3Cl	173	166	UV-vid
$\pi \rightarrow \pi$	$CH_2=CH_2$	174	164	UV-vid
$n \rightarrow \pi^*$	CH_3-CO-CH_3	277	103	UV

Curba spectrală de absorbţie a unei substanţe organice este reprezentată în Fig. nr. 2.2

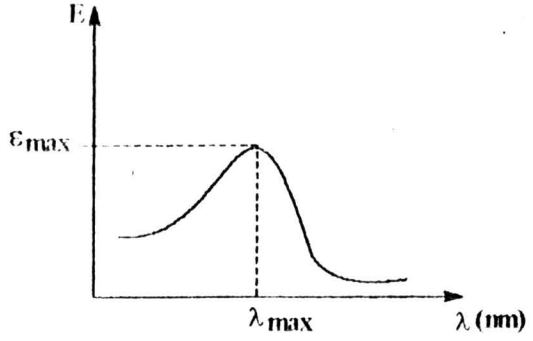


Figura nr. 2.2. Curbă U.V.

Pe ordonata spectrului electronic se redă una din următoarele mărimi: transmisia T% (mai rar absorbţia A%), extincţia E (numită şi absorbanţă sau densitate optică), coeficientul molar de extincţie ε (numit şi absorbitivitate molară) sau logaritmul acesteia, definite prin relaţiile :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$T\,\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100, \qquad E = \lg \frac{I_0}{I}$$

$$A\,\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \qquad \varepsilon = \frac{E}{lc}$$

unde: I_0 = intensitatea fluxului luminos remanent după parcurgerea cuvei cu probă;

l = grosimea cuvei în cm,

c = concentrația soluției analizate, exprimată în moli/l.

Pe abscisa unui spectru electronic se notează fie lungimea de undă λ (exprimată în nm sau mμ), fie frecvența exprimată ca număr de undă $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = $10^7/\lambda$ [nm].

Din curba respectivă se constată că există o valoare maximă a absorbției ε_{max} , care are loc la o anumită lungime de undă a radiației incidente definită ca λ_{max} .

Fiecare substanță organică poate fi caracterizată spectral în domeniul UV-VIS prin aceste două mărimi:

- ε_{max} determină intensitatea absorbției și
- λ_{max} determină poziția benzii spectrale.

Valorile lui λ_{max} și ε_{max} caracteristice unei substanțe sunt determinate de fragmentele structurale conținute ce pot absorbi în domeniul UV-VIS.

Grupa ce conține electronii (de obicei n sau π) datorită cărora are loc absorbția de energie radiantă în domeniul ultraviolet și vizibil se numește cromofor. Exemple: C=C, C=O, C≡N, C=S, N=O, N=N, etc.

Grupa saturată ce posedă atomi cu electroni neparticipanți, care nu absorb în UV de cuarț, dar care atașată la un cromofor produce un efect batocrom și hipercrom asupra maximului de absorbție al acestuia se numește grupa auxocromă. Exemple: OH, OR, NH_2, NHR, NR_2, SH, SR.

Ca urmare a diferitelor particularități structurale prezente în molecula unui compus organic, comparativ cu o moleculă etalon, benzile de absorbție pot suferi patru tipuri de efecte afectând λ_{max} și ε_{max} (figura 2.3).

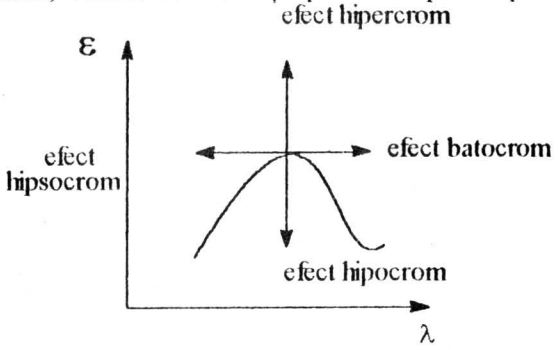


Figura 2.3 Tipuri de deplasări ale unui maxim spectral din domeniul UV-VIS

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deplasarea batocromă sau deplasarea spre roşu este deplasarea unui maxim spectral spre valori λ mai mari, adică „închiderea culorii".

Deplasarea hipsocromă sau deplasarea spre albastru este deplasarea unui maxim spectral spre valori λ mai mici, adică „deschiderea culorii".

Efectul hipercrom este efectul de creştere a intensităţii absorbţiei, adică „intensificarea culorii" (ε_{max} creşte).

Efectul hipocrom este efectul de descreştere a intensităţii de absorbţie, adică „slăbirea culorii" (ε_{max} scade).

Aplicaţii ale spectroscopiei UV-VIS

Cu ajutorul spectrelor UV-VIS se pot obţine informaţii cu privire la natura cromoforilor existenţi în moleculă şi la poziţia lor în raport cu alte elemente structurale.

Pe lângă caracterizarea globală a sistemului electronic al moleculelor organice spectrele UV-VIS servesc şi la:

- controlul purităţii substanţelor organice (impurităţile deplasează benzile de absorbţie),
- diferenţierea dintre izomerii cis-trans (izomerii trans absorb la lungimi de undă mai mari decât izomerii cis),
- analiza conformaţională pentru precizarea orientării axiale sau ecuatoriale a unor substituenţi,
- punerea în evidenţă a fenomenelor de tautomerie şi a unor echilibre acido-bazice,
- evidenţierea unor intermediari neizolabili din unele reacţii chimice,
- studii cinetice şi colorimetrice,
- punerea în evidenţă a legăturilor de hidrogen,
- observarea efectelor de rezonanţă şi conjugare.

Este de reţinut faptul că spectrele de absorbţie UV-VIS sunt caracteristice pentru o substanţă dată, caracteristică determinată de existenţa în structura acesteia a unor grupări sau fragmente structurale care pot produce absorbţia de radiaţii din domeniul UV şi/sau vizibil. De aceea se pot întâlni cazuri când pentru substanţe organice diferite, dar care au grupe sau fragmente structurale identice să se obţină spectre electronice identice.

Dacă pentru fiecare substanţă organică există un anumit spectru IR (amprentă) spectrul UV-VIS indică doar un fragment structural caracteristic.

Spectroscopia UV-VIS are o aplicabilitate mai restrânsă în stabilirea structurii moleculelor organice.

Pe baza comparării a numeroase spectre a unor serii de substanţe cu structuri similare, a observării diferenţelor ce apar odată cu modificarea substituenţilor (sau a poziţiei acestora), a solventului, a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperaturii s-a dezvoltat spectroscopia semiempirică în UV-VIS care permite atribuirea diferitelor benzi din spectre, anumitor grupe de atomi din moleculă sau anumitor tranziţii electronice.

Pe baza cataloagelor întocmite şi coroborarea datelor furnizate de alte metode se pot face studii analitice şi determinări de structură.

2.5.2.3. Rezonanţa magnetică nucleară

O serie de nuclee cu număr cuantic de spin I =1/2, 1, 3/2, de exemplu: ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P se caracterizează prin faptul că prezintă spectre de rezonanţă magnetică nucleară (RMN).

Rezonanţa magnetică nucleară de proton ^{1}H-RMN, cea mai utilizată, furnizează informaţii despre numărul şi felul atomilor de hidrogen şi vecinătăţile acestora.

Spectrometria ^{13}C-RMN are la baza proprietăţile magnetice ale izotopului C^{13} al carbonului. Prin ^{13}C–RMN se obţin informaţii despre numărul şi felul atomilor de carbon din moleculă.

2.5.2.3.1. Rezonanţa magnetică nucleară ^{1}H-RMN

Nucleul de hidrogen sau protonul poate fi considerat ca o unitate de sarcină pozitivă care executând o mişcare de spin în jurul axei sale generează un câmp magnetic foarte slab.

Dacă acest nucleu este plasat într-un câmp magnetic exterior H_o, el se va orienta după două direcţii, deoarece pentru hidrogen I=1/2, iar numărul orientarilor este dat de relaţia [2I + 1].

O orientare este paralelă iar cealaltă antiparalelă cu direcţia câmpului magnetic exterior; orientarea paralelă este mai săracă în energie, deci mai stabilă decât orientarea antiparalelă.

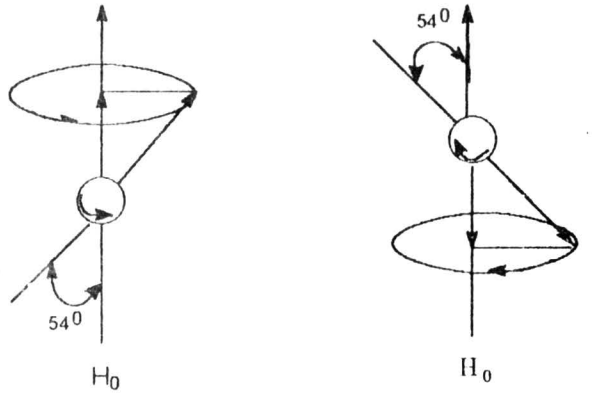


Fig. nr. 2.4 Comportarea nucleului în câmpul magnetic

Oricare ar fi starea energetică a protonului, dipolul magnetic care îl reprezintă va fi întotdeauna orientat de-a curmezişul câmpului (Fig.2.5)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

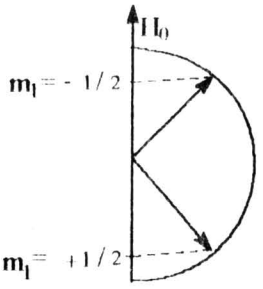


Fig. nr. 2.5. Proiecţiile vectorului momentului magnetic de spin pe direcţia câmpului magnetic H_o

Comportarea nucleului poate fi asemănată cu a unui giroscop. Aplicarea cuplului nu va cauza o înclinare a axei de rotaţie ci va induce o mişcare de precesie numită precesie Larmor (Fig.2.6)

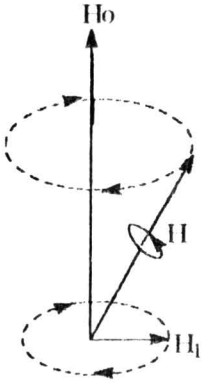


Fig.nr.2. 6. Precesia Larmor a axei de rotaţie a nucleului în mişcarea sa de spin

Trecerea de la starea mai săracă în energie în starea mai bogată în energie se face cu absorbţie de energie: $\Delta E = h\nu$, $\nu = \delta H_o/2\pi$. Raportul magnetic, δ este o constantă, caracteristică fiecărui nucleu.

Diferenţa de energie dintre cele două stări depinde de câmpul aplicat şi de frecvenţă (Fig.2.7)

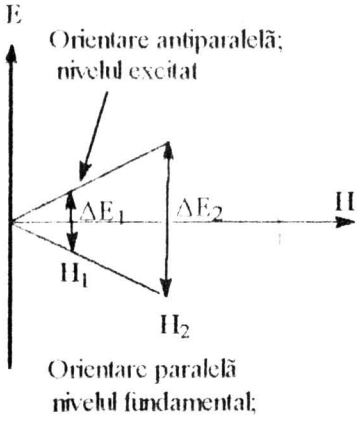


Fig. nr.2.7 Variaţia diferenţei de energie a celor două orientări în funcţie de valoarea câmpului magnetic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In cazul în care se plasează o probă de substanţă ce conţine nuclee de hidrogen în câmpul magnetic omogen de foarte mare intensitate H_o şi perpendicular se aplică un câmp de radiofrecvenţă variabil, la un moment dat, deci la o anumită frecvenţă se ajunge la rezonanţă cu frecvenţa energiei necesare pentru ca o parte din nucleele din starea de energie joasă, să absoarbă energie şi să treacă în starea de energie mai înaltă.

În practică se procedează invers: se utilizează un câmp de radiofrecvenţă constantă şi se creşte treptat intensitatea câmpului magnetic. La o anumită valoare a câmpului are loc absorbţia. Semnalul obţinut se amplifică şi se înregistrează (Fig.2.8a)

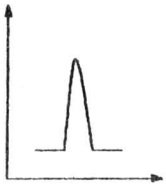


Fig. nr.2. 8a. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară

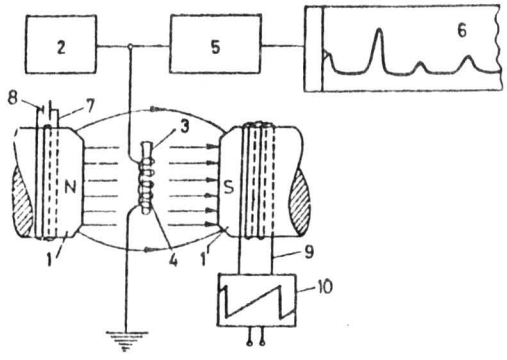


Fig. nr. 2.8.b. Schema generală a spectrometrului R.M.N.

1,1'- poli/electromagnetului; 2 – generatorul de radio frecvenţă; 3 – tubul cu probă; 4 – bobină de radio frecvenţă; 5 – detector-amplificator; 6 – înregistrator de semnal; 7 – bobină generatoare a câmpului de bază; 8 – sursă de curent continuu stabilizat; 9 – bobină de variaţie a câmpului magnetic; 10 – generator de curent

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă metoda s-ar rezuma la obținerea unui aceluiași semnal datorat prezenței hidrogenului în moleculă, ea nu ar avea valoare, deoarece prezența hidrogenului în moleculă poate fi pusă în evidență prin metode mai simple.

Metoda este valoroasă prin aceea că H, câmpul magnetic care ajunge la nucleu nu este strict ca valoare egal cu câmpul H_o. El este modificăt de vecinătățile nucleului cât și de natura electrică și magnetică a acestuia.

Câmpul H_o este modificat de electronii în mișcare ai legăturilor chimice vecine:

$H_{efectiv} = H_o - H_{indus}$

Dintre efectele provocate de câmpul magnetic un rol important îl au:

- circulația diamagnetică locală (σ_{dl})
- circulația paramagnetică (σ_p)
- circulația diamagnetică interatomică (σ_{di})

$\sigma = \sigma_{dl} + \sigma_p + \sigma_{di}$

Circulația diamagnetică locală a electronilor

Electronii în circulația lor generează câmpuri magnetice induse care sunt astfel orientate încât se opun câmpului magnetic H_o (Fig.2.9).

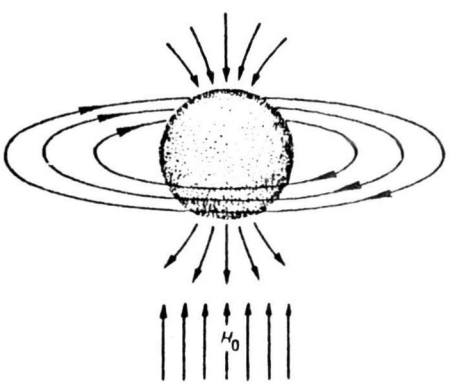


Fig. nr. 2. 9 Circulația diamagnetică electronică în jurul nucleului

Datorită acestui fenomen protonul respectiv este supus unui câmp magnetic diminuat; este cu alte cuvinte „ecranat" față de câmpul magnetic aplicat.

Circulația diamagnetică locală acționează doar în jurul nucleului în cauză și depinde de densitatea electronică respectivă. Cu cât aceasta este mai mare, ecranarea va fi mai puternică.

Astfel în seria: $H_3C\text{-}O\text{-} < CH_3\text{-}N < CH_3\text{-}C\text{-} < CH_3\text{-}Si\text{-}$

ecranarea crește în sensul indicat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cea mai slabă ecranare (cea mai puternică dezecranare) se va manifesta la protonii grupei metil din CH_3-O- datorită efectului atrăgător de electroni al oxigenului, care reduce densitatea de electroni la atomul de carbon vecin.

În seria: CH_3-I, CH_3-Br, CH_3-Cl, CH_3-F

→

dezecranarea crește de la protonii grupei metil din CH_3-I la protonii din CH_3-F care vor absorbi la câmpul cel mai scăzut

Circulația paramagnetică a electronilor în jurul nucleului provoacă un câmp magnetic secundar, paralel cu câmpul aplicat și care contribuie de obicei la ecranarea unui nucleu vecin.

Ecranarea diamagnetică interatomică se datorește circulației diamagnetice a electronilor π care se mișcă sub influența câmpului aplicat. Un rol important în acest fenomen îl are anizotropia magnetică a moleculei care face ca efectul să se manifeste în funcție de orientarea moleculei față de direcția câmpului aplicat În funcție de localizarea protonului luat în discuție acest fenomen poate provoca ecranarea sau dezecranarea acestuia.

De exemplu, la acetilenă efectul se manifestă numai atunci când câmpul magnetic aplicat este paralel cu axa moleculei. Circulația electronică în interiorul norului electronic cilindric π induce un câmp magnetic de sens opus câmpului magnetic exterior, care are ca rezultat o ecranare a protonilor aflați pe aceeași axa cu atomii de carbon. Acest efect are ca urmare absorbția la câmpuri mai înalte a protonilor acetilenei decât ai etilenei la care protonii sunt așezați în zone de dezecranare, în exteriorul spirei, liniile de forță fiind orientate în sensul câmpului exterior H_0 (Fig.2.10a și 2.10b).

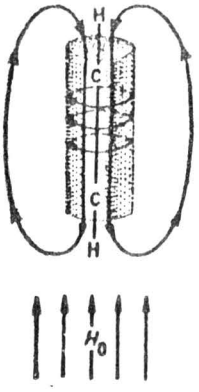


Fig. nr. 2.10.a Ecranarea protonilor acetilenei

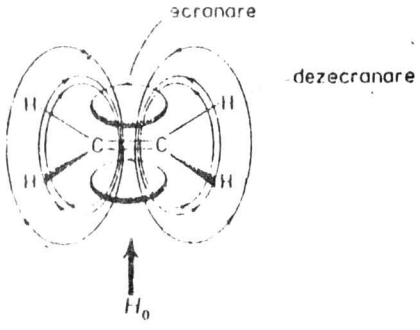


Fig.nr. 2.10.b. Dezecranarea protonilor etilenici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In consecinţă o moleculă organică având o anumită structură va fi caracterizată în spectrul de rezonanţă magnetică nucleară printr-unul sau mai multe semnale de rezonanţă (picuri) situate în funcţie de valoarea câmpului magnetic la care apar, în poziţii strict determinate de vecinătăţile nucleelor de hidrogen.

Poziţia semnalului faţă de un standard intern, exemplu T.M.S. (tetrametilsilan) se numeşte deplasare chimică. Se ia ca standard T.M.S. $[(CH_3)_4Si]$ pentru că are 12 protoni echivalenţi puternic ecranaţi.

Deplasarea chimică se exprimă în p.p.m. (părţi per milion) în scara δ sau τ.

$$\tau = 10 - \delta$$

$$\delta ppm = \frac{H_{proton} - H_{standard}}{H_{standard}} \cdot 10^6$$

Deplasarea unui semnal spre câmp magnetic mai înalt reprezintă un efect de ecranare (protonii sunt ecranaţi).

Efectul invers de deplasare spre câmpuri magnetice mai slabe reprezintă un efect de dezecranare (protonii sunt dezecranaţi). (Fig.2. 11a şi 2.11b)

Fig.nr.2.11.a Deplasări de semnale produse de ecranare şi dezecranare

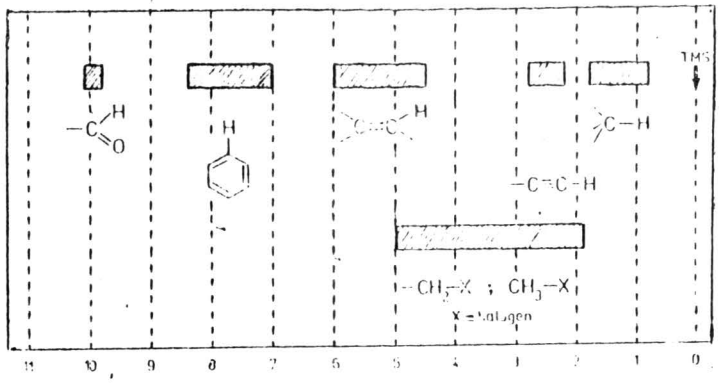


Fig. nr. 2.11.b. Deplasări chimice caracteristice diferitelor tipuri de protoni

Exemplu cei 6 atomi de hidrogen echivalenţi ai benzenului vor da un semnal la δ =7,24 ppm. Deci sunt dezecranaţi faţă de atomii de hidrogen din grupa metil care au deplasarea chimică δ = 0,9 ppm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-o moleculă protonii pot fi echivalenți sau neechivalenți între ei din punct de vedere chimic sau magnetic.

Protonii echivalenți sunt definiți ca având aceleași vecinătăți și deci aceeași deplasare chimică.

Protonii cu vecinătați electronice diferite sunt neechivalenți și au deplasări chimice diferite.

De exemplu, molecula alcoolului etilic prezintă trei tipuri de protoni:

CH_3-CH_2-OH

(a) (b) (c)

$\delta_{(ppm)}$ 1,1 3,6 4,8

Deplasările chimice ale unor hidrocarburi

În alcani protonii grupei CH_3 apar la δ = 0,90 ppm

CH_2 δ = 1,25 ppm

CH δ = 1,50 ppm

În cicloalcani semnalele protonilor grupei metilen variază în funcție de mărimea ciclului în:

ciclopropan δ = 0,22 ppm

ciclobutan δ = 1,90 ppm

ciclopentan δ = 1,52 ppm

ciclohexan δ = 1,42 ppm

În hidrocarburi etilenice atomii de hidrogen legați direct de atomii de carbon cu hibridizare sp^2 ai unei legături duble sunt dezecranați în comparație cu protonii din alcani.

Deplasarea chimică a majorității protonilor olefinici este cuprinsă între δ =4,5-6,5 ppm.

Acestă deplasare chimică spre câmpuri mai slabe se datorează efectului de dezecranare diamagnetică.

La etenă cei 4 protoni echivalenți magnetic și chimic dau un singur semnal la δ = 5,28 ppm.

Deplasarea chimică a protonilor olefinici este influențată de natura substituenților atașați la dubla legătură și de stereochimia alchenei.

Protonii alilici deși sunt legați de un atom de carbon cu hibridizare sp^3 sunt dezecranați de prezența dublei legături.

CH_3-CH=CH_2

δ = 1,6 ppm

În hidrocarburile acetilenice semnalul protonului acetilenic este puternic ecranat și variază între δ =1,8-3,0 ppm

Deplasarea chimică spre câmpuri mai înalte a semnalului acestui proton se datorează unui efect de ecranare diamagnetică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În hidrocarburile aromatice protonii sunt dezecranați datorită existenței norului de electroni π extins asupra întregului ciclu.

Protonii aromatici apar în spectrul RMN la o valoare cuprinsă între δ = 7-8 ppm.

La aplicarea unui câmp magnetic exterior H_o în norul de electroni π se induce un curent electric circular, curent de inel, care dă naștere unui câmp magnetic secundar ale cărui linii de forță sunt perpendiculare pe planul moleculei. În interiorul inelului, liniile de forță se opun câmpului magnetic exterior (efect de ecranare). Liniile de forță aflate la periferia moleculei unde se află protonii aromatici, sunt orientate paralel cu câmpul magnetic exterior H_o și în consecință întăresc acest câmp indus de circulația diamagnetică interatomică a electronilor π. Condiția de rezonanță se atinge mai repede, semnalele apar la valori ale lui δ mai mari, protonii sunt dezecranați (Fig.nr.2.12).

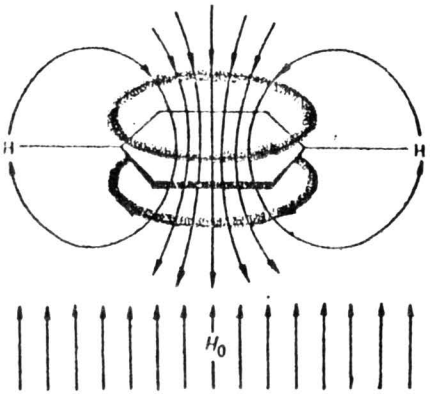


Fig.nr.2. 12. Dezecranarea protonilor benzenici

Intensitatea semnalelor, reprezentată prin aria picurilor este proporțională cu numărul protonilor echivalenți.

Aparatele de RMN înregistrează automat aceste arii sub forma unor curbe integrale.

De exemplu, în spectrul RMN al toluenului (Fig.nr.2.13) observăm prezența a două semnale corespunzătoare protonilor grupei CH_3 și grupei C_6H_5. Protonii grupei metil au o deplasare chimică δ = 2,35 ppm și o înălțime a curbei integrale proporțională prezenței a 3 protoni echivalenți; protonii grupei fenil au o deplasare chimică δ = 7,17 ppm și o înălțime a curbei integrale mai mare corespunzătoare prezenței celor 5 protoni echivalenți. Raportul dat de înălțimea curbelor integrale este deci de 3 : 5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

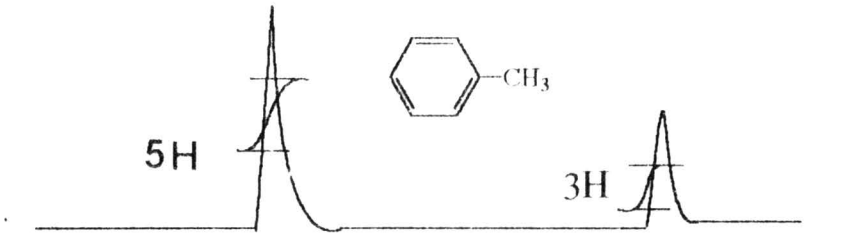


Fig. nr.2. 13. Spectrul RMN al toluenului

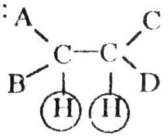
Cuplaj spin-spin. Constanta de cuplaj

Protonii de acelaşi fel, echivalenţi din punct de vedere magnetic şi chimic au aceeaşi deplasare chimică dau în spectrul RMN semnale de aceeaşi valoare a câmpului magnetic.Semnalele acestor protoni echivalenţi din spectrul RMN nu apar totdeauna sub formă de singlet ci pot apărea ca dublet, triplet, cuartet,... multiplet în cazul în care în moleculă există protoni neechivalenţi din punct de vedere chimic sau magnetic.

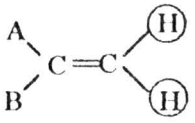
Multiplicitatea semnalelor se datorează fenomenului de cuplaj spin-spin. Acesta are la bază influenţele ce există între câmpurile magnetice ale protonilor învecinaţi.

Cuplajul poate fi:

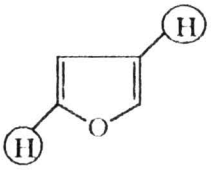
a) vicinal :



b) geminal:



c) la distanţă:

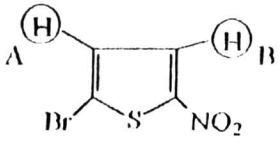


Conform unei reguli generale în cazul cuplării unui proton H_A cu n protoni echivalenţi între ei H_B, semnalul protonului H_A apare scindat într-un număr de n+1 linii echidistante dar în majoritate inegale ca intensitate.

În dublet raportul liniilor este 1:1, în triplet 1:2:1, în cuartet 1:3:3:1

Scindarea provocată de un proton se poate observa considerând o moleculă care conţine doi protoni neechivalenţi, de exemplu 2-brom-5-nitrotiofenul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Cei doi protoni din această moleculă ar trebui să prezinte două semnale deoarece sunt neechivalenți. În realitate în spectru se observă 4 semnale: un dublet de dublete de intensități egale (Fig.2.14).

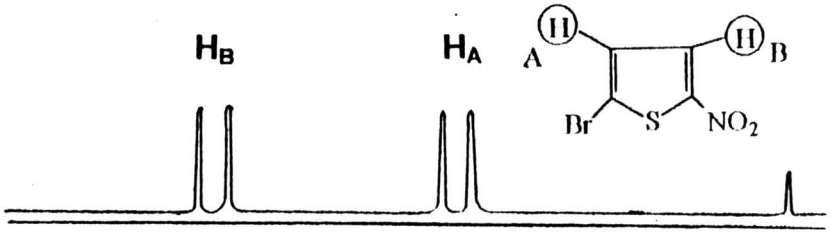


Fig.nr. 2.14. Scindările din spectrul RMN al 2-brom-5-nitrotiofenului

Cauza acestei scindări constă în faptul că cei doi protoni fiind vecini se influențează reciproc; momentul magnetic de spin al protonului H_B influențează câmpul magnetic exterior H_o la nivelul protonului H_A rezultând scindarea semnalului.

Jumătate din moleculele din probă conțin protoni H_B în stare de spin α paralelă cu câmpul, deci vor întări acest câmp, iar semnalul protonilor H_A va apare la un câmp mai slab decât cel corespunzător acestor protoni în absența protonilor H_B. (Fig.2.15).

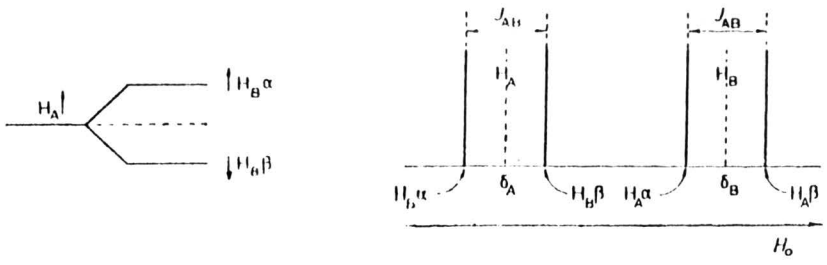


Fig.nr.2. 15 Cuplaj spin-spin între doi protoni vicinali H_A și H_B

Cealaltă jumătate din moleculele din probă în care protonii H_B sunt în starea de spin β, orientați în sens opus câmpului magnetic H_o [illegible] care diminuează acest câmp; [illegible] semnalul protonilor H_A va apare la un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

câmp mai înalt decât cel corespunzător acestor protoni în absența lui H_B. La fel influențează protonii H_A semnalul protonilor H_B.

Ca rezultat apare scindarea fiecărui semnal; cele patru linii au intensități egale iar distanțele dintre liniile 1,2 și 3,4 sunt egale și poartă denumirea de constantă de cuplaj J și se măsoară în c.p.s. (cicli pe secundă) sau Hz.

Scindarea provocată de doi protoni

În molecula 1,1,2-tribrometanului există la un atom de carbon un singur atom de hidrogen, iar la celălalt doi atomi de hidrogen.

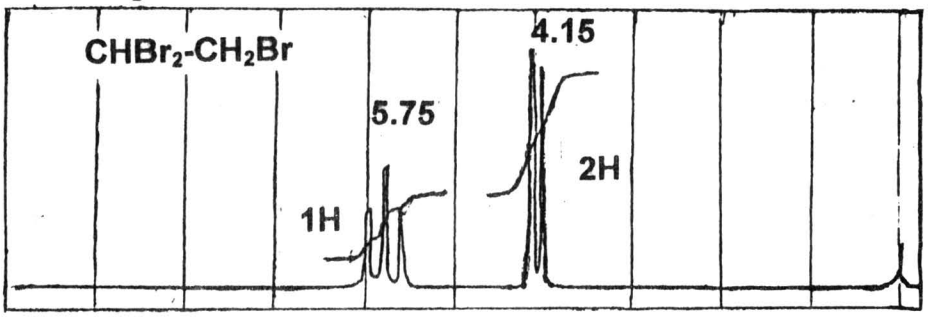
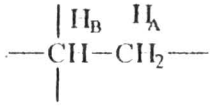


Fig.nr. 2.16 Spectrul RMN al 1,1,2-tribrometanului



Considerăm pentru început absorbția protonilor H_A din grupa $-CH_2$. Aceasta se produce în două zone apropiate între ele: la un câmp mai înalt datorită influenței spinului protonului H_B paralel câmpului magnetic aplicat și la un câmp mai scăzut datorită influenței spinului protonului H_B antiparalel câmpului magnetic aplicat.

Ca rezultat în locul unui semnal singlet la $\delta = 4,15$ ppm apare un semnal dublet 1:1. Liniile dubletului se află la $\delta = 4,10$ ppm și $\delta = 4,20$ ppm. Jumătatea distanței dintre cele două linii se află la $\delta = 4,15$ ppm.

Semnalul protonului terțiar H_B are o deplasare chimică la un câmp mai scăzut datorită prezenței la atomul de carbon a doi atomi de brom ($\delta = 5,75$ ppm).

Acest proton are în vecinătate o grupă metilen formată din 2 protoni H_A.

Absorbția radiației de către H_B se va situa în trei zone ale câmpului aplicat în funcție de stările de spin ale grupei metilen ($\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow = \uparrow\downarrow$).

Semnalul protonului H_B apare deci ca triplet cu intensitățile relative 1:2:1.

Pentru 1,1,2-tribrometan scindările sunt reprezentate în fig.2. 17.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

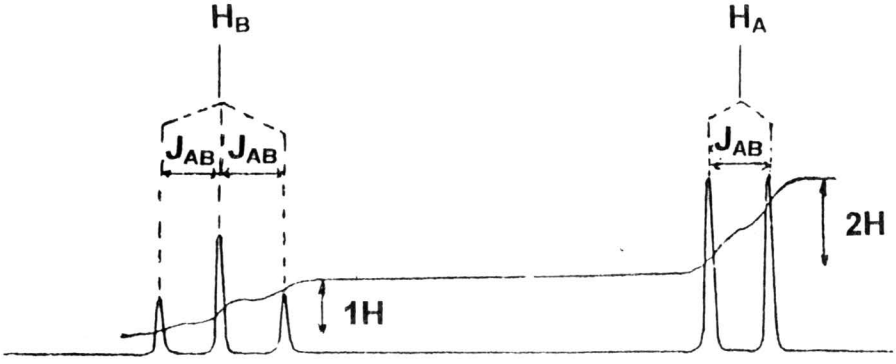


Fig.nr.2. 17. Scindările din spectrul RMN al 1,1,2-tribrometanului

In spectrul RMN al alcoolului etilic (Fig.2.18) apar trei grupe de protoni :

- **semnalul protonilor grupei CH_3 la un câmp înalt, semnal care apare scindat ca triplet deoarece protonii acestei grupe se cuplează cu 2H ai grupei CH_2;**
- **semnalul protonilor grupei CH_2 apare la un câmp mai scăzut sub formă de cuartet deoarece se cuplează cu 3H ai grupei CH_3;**
- **semnalul protonului grupei OH apare la un câmp variabil, sub formă de singlet.**

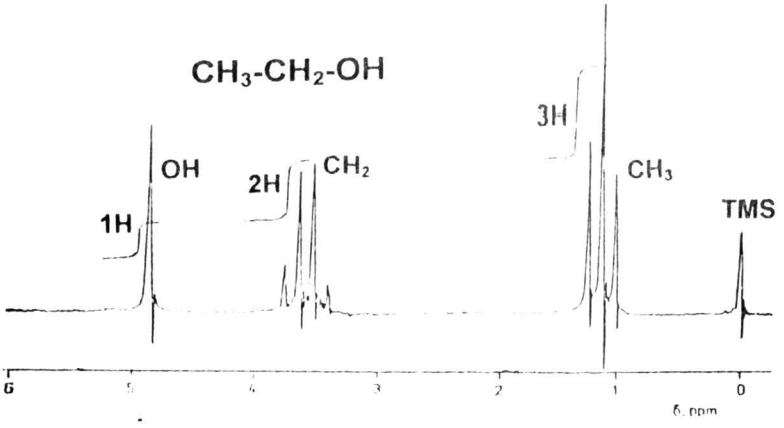


Fig.nr. 2.18. Spectrul RMN (60 MHz) al alcoolului etilic

Aplicații ale spectroscopiei de rezonanță magnetică de proton

Spectroscopia RMN-^{1}H este utilizată pentru elucidarea structurii compușilor organici, studiul mecanismelor de reacție, studii cinetice, analiza cantitative etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Stabilirea structurii compușilor organici prin RMN

Prin spectroscopia RMN se determină felul și numărul de atomi de hidrogen din moleculă și vecinătățile lor, din valoarea deplasărilor chimice, valoarea intensităților relative a semnalelor și respectiv din multiplicitatea semnalelor.

Metoda este aplicată cu succes la analiza conformațională. De exemplu, la temperatura de – 100°C în spectrul RMN al ciclohexanului se pot diferenția pe baza deplasărilor chimice diferite protonii axiali de cei ecuatoriali; protonii ecuatoriali dau semnale de rezonanță la câmpuri mai joase decât cei axiali (H_{ec} δ = 1,6 ppm; H_{ax} δ = 1,1 ppm).

- Analiza deplasărilor chimice permite stabilirea configurației cis sau trans, exo sau endo.
- Spectrele RMN ale moleculelor chirale pun în evidență neechivalența protonilor dintr-o grupă CH_2- situată în vecinătatea centrului chiral.
- S-a constatat că prezența unor legături de hidrogen influențează valorile deplasărilor chimice. In general când un proton este inclus într-o legătură de hidrogen deplasarea sa chimică se manifestă la un câmp mai slab decât a protonilor nelegați. Deplasările chimice permit diferențierea legăturilor de hidrogen inter și intramoleculare. Astfel se poate observa prin studiul RMN al unei probe în care s-au pus în evidență legături de hidrogen că prin diluarea probei, legăturile de hidrogen intermoleculare se desfac.
- Cu ajutorul spectrelor RMN se pot studia și echilibrele tautomere. De exemplu, din raportul intensităților picurilor pentru cele două forme tautomere ale acetilacetonei se poate preciza că echilibrul este deplasat spre forma enolică, care se găsește în proporție de 80% în amestec.
- Studiul deplasării chimice permite de asemenea cercetarea cationilor și anionilor organici prin furnizarea de informații asupra tipului protonilor și a localizării sarcinii pozitive.

Studiul mecanismelor de reacție prin RMN se poate realiza prin analiza spectrelor RMN ale intermediarilor de reacție.

Studiul cinetic al unor reacții chimice prin RMN se poate realiza prin urmărirea în timp a concentrației reactantului și a produsului de reacție.

Aplicații ale RMN în analiza cantitativă

Un amestec de substanțe poate fi analizat cantitativ prin RMN dacă se cunoaște felul și numărul de atomi de hidrogen din fiecare compus prin compararea înălțimii semnalelor cu numărul de protoni care le generează.

Determinarea cantitativă a unui component dintr-un amestec se poate realiza și prin introducerea în amestec a unei cantități cunoscute de substanță pură și înregistrarea spectrului. Cantitatea de substanță din probă se poate determina prin relația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$G_{proba} = G_{standard} \cdot \frac{M_{proba}}{M_{standard}} \cdot \frac{n_{H\ standard}}{n_{H\ proba}} \cdot \frac{A_{proba}}{A_{standard}}$$

unde: M = masa moleculară;

G = cantitatea de substanță;

n = numărul de protoni;

A = aria semnalului protonilor echivalenți.

Analiza cantitativă prin spectroscopia RMN este utilizată la controlul purității substanțelor, analiza amestecurilor de izomeri, determinarea masei moleculare, studiul mecanismelor de reacție, studii cinetice.

2.5.2.3.2. Rezonanța magnetică nucleară a ^{13}C

Izotopul ^{13}C are o abundență naturală mică (1,11%) și o sensibilitate mică, astfel pentru înregistrarea spectrelor ^{13}C-RMN se utilizează tehnici speciale care însumează și acumulează intensitatea semnalelor. Cea mai utilizată tehnică este iradierea în pulsuri cu transformată Fourier (P.F.T.) dar se utilizează și iradierea continuă (C.W = continous wave).

Deplasările chimice caracteristice izotopului ^{13}C sunt foarte mari întinzându-se pe un domeniu de aproximativ 350 ppm (Fig.2.19).

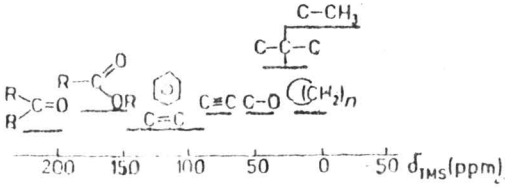


Fig.nr. 2.19. Scara deplasărilor chimice ale ^{13}C în compușii organici

În fig.2.19 se observă că atomii de ^{13}C alifatici sunt situați în zona de maximă ecranare, iar cei carbonilici în zona de maximă dezecranare.

Atribuirea semnalelor generate de diverse tipuri de atomi ^{13}C se face mai greu decât a celor ^{1}H și se folosesc reguli și relații empirice.

De exemplu poziția deplasărilor chimice a atomilor ^{13}C din hidrocarburile alifatice se calculează considerând ca valoare de bază deplasările chimice a atomului ^{13}C din metan la δ = -2,3 ppm după relația :

$$\delta = -2,3 + \Sigma Z_i + S$$

în care: Z = valoarea incrementelor (tabelul nr. 2.2) cu care contribuie atomii situați în pozițiile $\alpha - \varepsilon$ față de atomul ^{13}C considerat;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

S – corecţia sterică (tabelul 2.3) datorată compresiunii sterice pe care o aduc substituenţii mai voluminoşi (sec, terţ şi cuat).

Tabelul nr. 2.2

Substituent	Incrementele Z_I pentru poziţia			
	α	β	γ	δ
-H	0	0	0	0
>C<	9,1	9,4	-6,5 (cisoid) -2,5(rot.lib) 0 (transoid)	0,3
>C=C<	21,5	6,9	-2,1	o,4
-C≡C-	4,4	5,6	-3,4	-0,6
$-C_6H_5$	22,1	9,3	-2,6	0,3
-F	70,1	7,8	-6,8	0
-Cl	31	10	-5,1	-0,5
-Br	18,9	11	-3,8	-0,7
-I	-7,2	10,9	-1,5	-0,9
-O-	49	10,1	-6,2	0
$-OCOCH_3$	52	6,5	-6	0
-N<	28,3	11,3	-5,1	0
$-NO_2$	61,6	3,1	-4,6	-0,9
-C≡N	3,1	2,4	-3,3	-0,5
>C=NOH sin	11,7	0,6	-1,8	0
anti	16,1	4,3	-1,5	0
-S-	10,6	11,4	-3,6	-0,4
>COH	29,9	-0,6	-2,7	0
>CO	22,5	3	-3	0
-COOH	20,1	2	-2,8	0
$-COO^-$	24,5	3,5	-2,5	0
-COO-	22,6	2	-2,8	0
-CON<	22	2,6	-3,2	-0,4
-COCl	33,1	2,3	-3,6	0

Tabelul nr. 2.3

Nucleul ^{13}C considerat	Corecţia sterică S pentru centrul vecin			
	primar	secundar	terţiar	cuaternar
primar	0	0	-1,1	-3,4
secundar	0	0	-2,5	-7,5
terţiar	0	-3,7	-9,5	-
cuaternar	-1,5	-8,4	-	-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În spectrele de rezonanţă magnetică nucleară a ^{13}C cuplajele ^{13}C-^{13}C sunt practic invizibile, iar cuplajele ^{1}H-^{13}C complică spectrul. Acest ultim inconvenient poate fi remediat prin tehnica decuplării totale care anulează aceste cuplaje şi semnalele se obţin sub formă de singleţi.

Informaţiile structurale care se pierd prin această tehnică pot fi recuperate printr-o decuplare incompletă. Prin iradierea cu o frecvenţă potrivită care anulează numai cuplajele datorate protonilor nelegaţi direct de atomul de carbon se obţin cuarteţi, tripleţi, dubleţi după cum atomul de carbon respectiv este primar ($-CH_3$), secundar ($>CH_2$) sau terţiar (>CH); atomii de carbon care nu sunt legaţi de atomi de hidrogen apar nescindaţi.

Valoarea constantei de cuplaj $J_{H,}{}^{13}{}_{C}$ este în corelaţie cu ponderea caracterului S al hibridizării atomului de carbon (Tabelul 2.4)

Tabelul nr. 2. 4

Compus	$J_{H,}{}^{13}{}_{C}$ (Hz)	Compus	$J_{H,}{}^{13}{}_{C}$ (Hz)	Compus	$J_{H,}{}^{13}{}_{C}$ (Hz)
CH_4 (sp^3)	125	CH_3Cl	151	Ciclopropan	161
$CH_2{=}CH_2$ (sp^2)	156	CH_2Cl_2	178	Ciclobutan	134
C_6H_6	159	$CHCl_3$	209	Ciclopentan	128
HC≡CH (sp)	249			Ciclohexan	123

Cuplajul H, ^{13}C se transmite şi prin intermediul mai multor legături. Cuplajul ^{3}J ^{13}C, H ce se transmite de-a lungul a trei legături dă indicaţii asupra conformaţiei anti sau gauche (pentru gauche J = 0; pentru anti J = 5-6 Hz).

Aplicaţii ale RMN-^{13}C

Prin intermediul spectrelor de rezonanţă magnetică a ^{13}C se pot obţine informaţii importante despre structura compuşilor organici.

Astfel, această metodă a fost folosită pentru elucidarea structurii scheletului carbociclic sau heterociclic al unor compuşi aromatici.

Spectrele RMN-^{13}C spre deosebire de spectrele RMN-^{1}H pot identifica grupe lipsite de hidrogen, cum sunt grupele cetonice, nitril, ester. Prezenţa acestor grupe funcţionale poate fi pusă în evidenţă prin spectre I.R. însă uneori intensitatea absorbţiei I.R.pentru unele grupări, de exemplu grupa CN, este atât de mică încât doar spectrele RMN-^{13}C o pot pune în evidenţă.

S-a demonstrat de asemenea utilitatea spectroscopiei RMN-^{13}C în studiul tautomeriei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.5.2.4. Rezonanţă paramagnetică electronică

Principiul metodei de rezonanţă paramagnetică electronică (R.P.E.) sau rezonanţă electronică de spin (R.E.S.) se bazează pe interacţia unui compus paramagnetic situat într-un câmp magnetic cu radiaţii din domeniul microundelor.

Această metodă este aplicată numai compuşilor ce conţin electroni impari (centrii paramagnetici) cum sunt: ionii metalelor tranziţionale, radicalii liberi etc.

Electronul necuplat poate adopta, în câmpul magnetic exterior H, două orientări reprezentând nivele energetice diferite. Ca şi în rezonanţa magnetică nucleară diferenţa de energie poate fi variată prin schimbarea intensităţii câmpului exterior.

Din cauza momentului magnetic de spin foarte mare al electronului aceste diferenţe de energie sunt de mii de ori mai mari decât în cazul nucleelor (H sau ^{13}C). In mod corespunzător sunt mai mari şi frecvenţele capabile să producă tranziţiile, ele fiind în domeniul microundelor la H = 3400 Gauss.

Spectrul R.E.S. reprezintă curba absorbţiei de energie de către substanţa paramagnetică situată într-un câmp magnetic şi supusă unor radiaţii din domeniul microundelor în funcţie de intensitatea câmpului magnetic exterior.

Datorită interacţiilor spin-spin care generează câmpuri magnetice locale ce se suprapun câmpului magnetic exterior, fenomenul de rezonanţă nu se manifestă la o valoare fixă H ci pe un interval (H - ΔH) → (H + ΔH). Din acest motiv spectrul apare sub forma unei curbe (clopot) de tip loretzian sau gaussian (Fig.2.20)

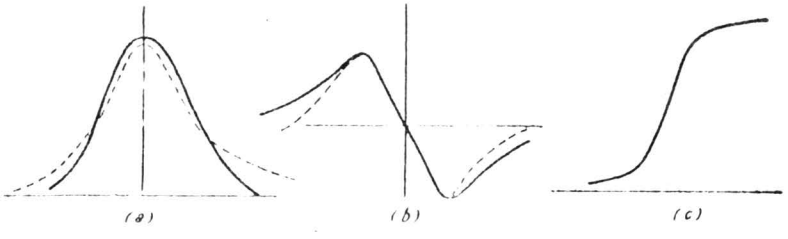
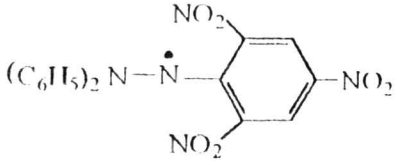


Fig.nr. 2.20 Forma lorentziană (----) şi gaussiană ( ) a curbelor R.E.S. (a), derivatele curbelor (b) şi o curbă integrală (c)

Parametrii caracteristici ai unui spectru R.E.S. sunt: mărimea absorbţiei, factorul giromagnetic, lărgimea benzii, tipurile de sarcină şi constanta de cuplaj.

Mărimea absorbţiei dintr-un spectru R.E.S. dă informaţii asupra numărului de electroni impari existenţi în probă prin comparaţie cu absorbţia unei probe etalon. Standardul în tehnica R.E.S. este radicalul liber difenilpicrilhidrazil :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Lărgimea benzii permite aprecierea tipului de interacţii din substanţa cercetată.

Metoda R.E.S. permite calcularea factorului g de scindare (factorul giromagnetic g):

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B \cdot H}$$

unde: h = constanta lui Planck ($6{,}62\ 10^{-27}$ erg s)

ν = frecvenţa

μB = magneton Bohr ($0{,}9273\ 10^{-20}$ gauss cm^3)

H = intensitatea câmpului magnetic

Pentru electronul liber g = 2,00231; difenilpicrilhidrazil g = 2,0036.

Din valoarea lui g se calculează interacţiile spin-orbită.

Dacă se utilizează soluţii diluate de probă se pot face mici diferenţieri în valoarea g a radicalilor în funcţie de structura lor.

Structura fină a spectrului R.E.S. a substanţelor cristaline se datorează scindării acestuia în mai multe linii datorită influenţei ionilor şi moleculelor din vecinătate. Scindarea mai poate avea loc dacă într-un radical organic are loc cuplaj spin-spin între doi electroni cu spin neîmperecheat având g diferiţi.

Structura hiperfină a spectrului R.E.S. se datorează cuplajelor dintre spinul electronului şi spinii nucleelor. Ca rezultat al acestor cuplaje semnalele R.E.S. apar sub formă de multipleţi (dublet, triplet etc).De exemplu, se observă că spectrul R.E.S. al radicalului fenil (Fig.2.21) este un triplet de triplete ca urmare a cuplajelor electronului radicalic cu $H_{(orto)}$ (17,9 G), $H_{(meta)}$ (5,9 G) şi $H_{(para)}$ (1,96 G) (G = Gauss).

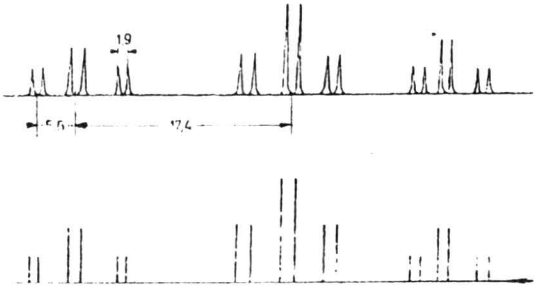


Fig. nr. 2.21. Spectrul R.E.S. al radicalului fenil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Distanța dintre liniile componente ale multipleților se numește constantă de cuplaj, se notează cu a sau A, se exprimă în gauss (sau Hz) și este proporțională cu densitatea electronului impar de la atomul respectiv.

Aplicații ale spectroscopiei R.E.S.

Spectrele R.E.S dau informații despre:

- numărul de spini necuplați;
- vecinătățile electronului necuplat;
- configurația și conformația radicalilor liberi;
- mecanismele și cinetica unor reacții;

Metoda rezonanței paramagnetice electronice are aplicații și în alte domenii, cum ar fi:

- studiul catalizei heterogene;
- studiul unor compuși anorganici (ioni metalici, complecși etc.).

Metoda are multiple posibilități de aplicare și în biologie.

2.5.2.5. Spectrometria de masă

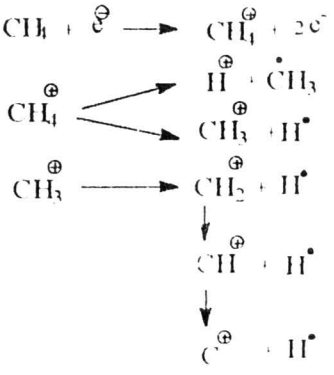
Principiul spectrometriei de masă constă în bombardarea substanței investigate cu un fascicol de electroni, urmată de accelerarea ionilor pozitivi formați, apoi de separarea lor în funcție de masă și înregistrarea lor.

Bombardarea substanței se face cu electroni a căror energie este cuprinsă între 10-100 eV.Ca urmare a impactului dintre un electron și o moleculă (M) are loc o înglobare a unui electron în moleculă (dar procesul prezintă o mică importanță) și o îndepărtare a unui electron din moleculă cu formarea unui radical – ion pozitiv: $M + e^{\ominus} \longrightarrow M^{\oplus\bullet} + 2e^{\ominus}$

Radicalul–ion format având un raport m/e egal cu masa moleculei este extrem de instabil și se descompune până se obțin fragmente mai stabile. Se obține astfel un număr de ioni $I^{\oplus}$ și de radicali R•

$M^{\oplus} \rightarrow I^{\oplus}_1 + R_1\bullet\ ;\ I^{\oplus}_2 + R\bullet_2$ etc.

De exemplu:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cationii astfel formaţi (inclusiv ionul molecular $M^{(+)}$) sunt apoi accelerați prin aplicarea unui potențial de accelerare V_A de câteva sute sau mii de volți. Diversele fragmente de mase diferite, ajung la viteze diferite; cu cât masa este mai mare, viteza este mai mică.

Ionii astfel formaţi străbat un separator magnetic, care constă dintr-un tub de metal, curbat în arc de cerc, plasat într-un câmp magnetic de intensitate variabilă. Sub influenţa forţei electromagnetice ce ia naştere ionii se mişcă pe arce de cerc a căror raze depind de raportul m/e şi de viteza iniţială a ionului. Deci ionii, în funcţie de masa pe care o au, se vor deplasa pe cercuri de raze diferite, ceea ce practic înseamnă că vor fi separaţi.

Detectarea ionilor astfel separaţi, se realizează fie cu ajutorul unor plăci fotografice, în cazul spectroscopiei, fie cu ajutorul unor multiplicatori electronici în cazul spectrometrelor.

Un spectru de masă se prezintă ca o succesiune de linii înguste, numite picuri. În abscisă este reprezentată valoarea raportului m/e, iar în ordonată abundenţa relativă a fiecărei specii, exemplu spectul de masă al ciclopentanonei (Fig.2.22)

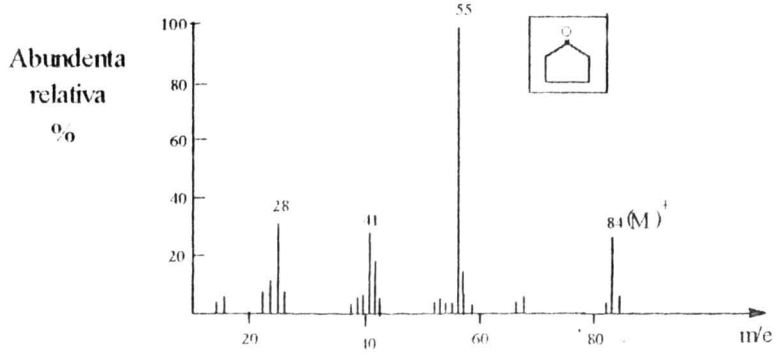


Fig.nr. 2.22 Spectrul de masă al ciclopentanonei

Aplicaţii ale spectrometriei de masă

Picul cu valoarea m/e cea mai ridicată (uneori foarte slab) numit pic molecular, corespunde ionului $M^{(+)}$, iar raportul m/e care corespunde acestui pic reprezintă foarte exact masa moleculară a unui compus.

În elucidarea structurii unor compuşi organici, spectrometria de masă poate aduce un aport esenţial nu numai prin furnizarea masei moleculare exacte ci şi prin stabilirea formulei moleculare prin aducerea unor dovezi asupra existenţei unor elemente structurale caracteristice.

Prin spectroscopie de masă pot fi analizate chiar şi amestecuri complexe de substanţe organice, dacă proba trece iniţial printr-un cromatograf pentru separarea compuşilor; în prezent utilizarea cromatografiei de gaze cu spectrometria de masă este foarte larg utilizată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. IZOMERIA COMPUȘILOR ORGANICI

Termenul de *„chimie organică"* a fost introdus pentru prima oară de Berzelius (1808) pentru a deosebi substanțele organice, produse de organismele vii de proveniență animală și vegetală, de substanțele anorganice, minerale.

Această împărțire arbitrară a compușilor chimici a fost infirmată, de Wőller (1828) care a realizat prima sinteză organică (a ureei), pornind de la (cianatul de amoniu), o substanță anorganică.

Progresele chimiei ca știință, deși au arătat că toți compușii chimici se supun aceloraşi legi și principii, delimitarea între domeniul chimiei organice și cel al chimiei anorganice a rămas definitivă.

Caracterul fundamental, deosebit al compușilor organici, față de cel al compușilor anorganici este determinat, în principal de două aspecte:

- elementele chimice ce intră în compoziția compușilor organici,
- structura compușilor organici, condiționată de relațiile reciproce dintre atomii constituenți ai moleculelor.

Deşi numărul elementelor chimice care intră curent în compoziția compușilor organici este redus (carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, fosfor, halogeni), numărul de compuși organici întrece cu mult numărul compușilor anorganici, fiind practic nelimitat. Această creștere impresionantă și permanentă a numărului compușilor organici se explică atât prin sintetizarea de noi substanțe în laboratorele de cercetare, cât și prin izolarea și caracterizarea de noi compuși naturali.

Caracterizarea unui compus organic presupune determinarea structurii sale chimice, adică a cunoașterii :

- naturii și numărului atomilor elementelor constituente,
- ordinii de legare a atomilor în moleculă,
- naturii legăturilor chimice dintre atomi,
- orientării spațiale a legăturilor chimice.

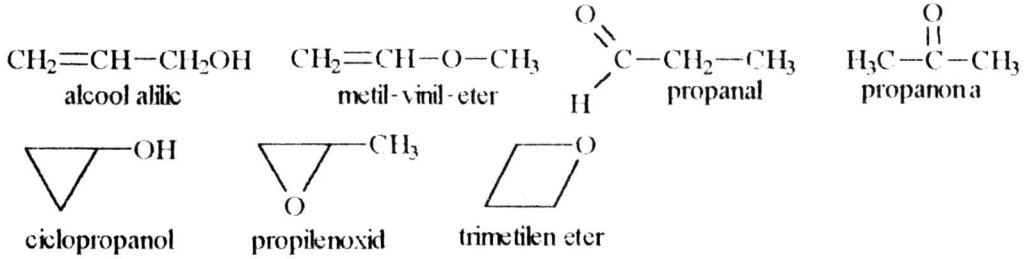
Posibilitățile diferite de legare ale atomilor într-o moleculă organică poliatomică, conduc la existența mai multor compuși, dar cu proprietăți diferite. Înțelegerea acestui lucru a necesitat timp și numeroase constatări experimentale, în final conducând la introducerea unui nou concept și anume cel al ***izomeriei*** (Berzelius, 1831).

Se numesc ***izomeri***, substanțele care au aceeași formulă moleculară dar proprietăți fizice și chimice deosebite (în greceşte ***isos*** = aceleași, ***meros*** = părți).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă pentru molecule simple, ca de exemplu CH_4, CH_4O, cunoaşterea formulei moleculare este suficientă pentru caracterizarea lor, în cazul unor formule moleculare având un număr mai mare de atomi constituenţi, acest lucru este insuficient. În cel de al doilea caz, apare posibilitatea existenţei mai multor structuri: astfel, pentru formula moleculară C_2H_6O pot exista doi izomeri, adică doi compuşi chimici: $H_3C\text{-}CH_2\text{-}OH$ (alcool etilic) şi $H_3C\text{-}O\text{-}CH_3$ (dimetil eter) aparţinând de două clase diferite şi având proprietăţi fizice şi chimice diferite.

Pentru formula moleculară C_3H_6O pot exista şapte compuşi izomeri:



Atribuirea structurii reale unei substanţe din structurile izomere posibile pentru o formulă moleculară dată, se realizează prin determinarea proprietăţilor caracteristice acesteia, utilizând diferite metode fizice şi chimice.

Pentru unii compuşi organici, deosebirile de structură sunt mai greu de sesizat prin determinări uzuale de proprietăţi, ele putând fi înţelese doar prin considerarea geometriei moleculare.

3.1. Clasificarea izomerilor

Acumularea observaţiilor experimentale privind structura compuşilor organici a condus la evidenţierea a două tipuri de izomeri:

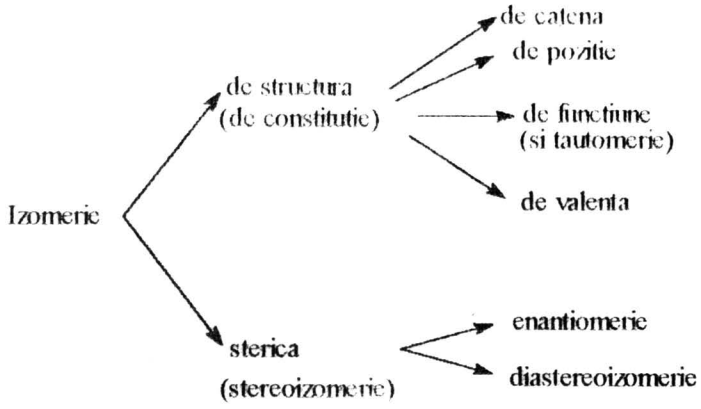
- compuşi care au aceeaşi formulă moleculară dar se deosebesc prin ordinea de legare a atomilor în moleculă.
- compuşi care au aceeaşi formulă moleculară, acelaşi mod de legare a atomilor în moleculă dar se deosebesc prin orientarea spaţială a atomilor în moleculă.

Pe baza acestor două situaţii distincte, în chimia organică deosebim: izomeria de structură sau de constituţie şi izomeria spaţială, sau izomeria sterică (stereoizomeria).

Izomeria de structură se poate manifesta sub forma izomeriei de catenă, de poziţie, de funcţiune (include şi tautomeria) şi de valenţă.

În cadrul izomeriei sterice se deosebesc două tipuri de izomerie: enantiomeria (izomeria de oglindire) şi diastereoizomeria (izomeria de distanţă).

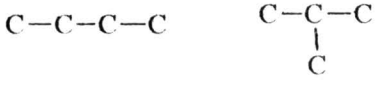
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



3.2. Izomeria de structură (de constituție)

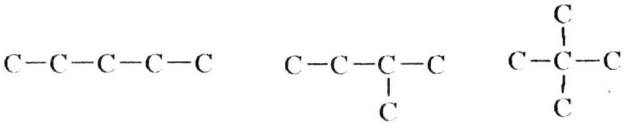
Pentru o formulă moleculară dată pot corespunde mai multe substanțe organice care se deosebesc prin ordinea de legare a atomilor elementelor constituente și care se caracterizează prin proprietăți fizice și chimice diferite.

Izomerii de catenă apar în hidrocarburile saturate având mai mult de trei atomi de carbon în moleculă când se pot obține catene lineare și catene ramificate. Astfel, pentru hidrocarbura C_4H_{10} sunt posibile două aranjări diferite (doi izomeri) în moleculă:



linear (n-butan) ramificat (izobutan)

Pentru hidrocarbura C_5H_{12} sunt posibile trei aranjări diferite (trei izomeri):



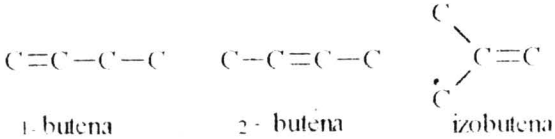
n - pentan izopentan neopentan

Numărul izomerilor de catenă crește odată cu creșterea numărului de atomi din moleculă:

- pentru hexan, C_6H_{14}, sunt posibili cinci izomeri,
- pentru heptan, C_7H_{16}, sunt posibili nouă izomeri,
- pentru $C_{12}H_{26}$, fiind posibili 355 izomeri etc., neexistând însă o regulă de calcul a numărului de izomeri posibili.

Izomerii de poziție apar ca urmare a poziției diferite pe care o poate avea într-o catenă, o particularitate structurală ca de exemplu: o legătură multiplă sau o funcțiune.

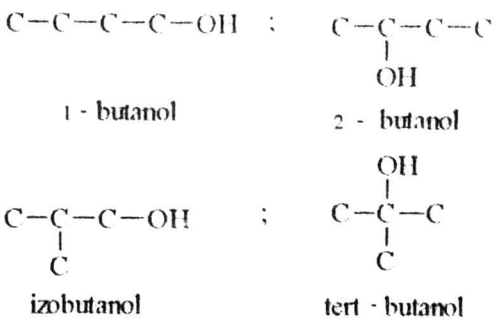
De exemplu, hidrocarbura C_4H_8, poate exista sub forma a trei izomeri: doi cu catenă **lineară** și unul cu catenă ramificată:



1 - butena 2 - butena izobutena

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

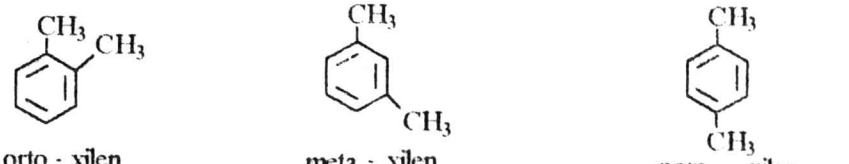
Pentru alcoolul, C_4H_9OH, pot exista patru izomeri: doi cu catenă liniară, doi cu catenă ramificată:



1 - butanol　　2 - butanol

izobutanol　　tert - butanol

Pentru xileni, C_8H_{10}, există trei izomeri de poziţie:



orto - xilen sau 1, 2 - dimetilbenzen　　meta - xilen sau 1,3 - dimetilbenzen　　para - xilen sau 1, 4 - dimetilbenzen

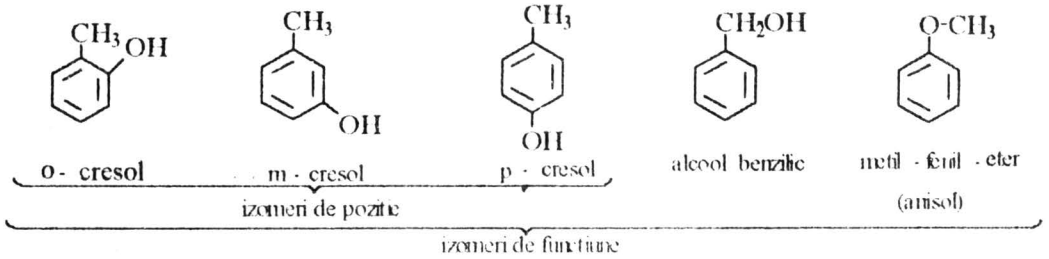
Izomerii de funcţiune apar ca urmare a modului diferit de legare al atomilor în moleculă, structurile izomere rezultate încadrându-se în diferite clase funcţionale ce au proprietăţi chimice total diferite între ele.

Astfel, în relaţia de izomerie de funcţiune se găsesc:

- alchenele cu cicloalcanii
- alchinele cu: - alcadienele
  - cicloalchenele
  - bicicloalcanii
- alcoolii cu eterii
- aldehidele cu cetonele
- acizii cu esterii
- nitroderivaţii cu aminoacizii

Aceste situaţii generale, nu epuizează toate posibilităţile de existenţă a izomerilor de funcţiune care depind de complexitatea formulei moleculare date.

De exemplu, pentru formula moleculară, C_7H_8O, se pot scrie structurile a cinci izomeri:



o - cresol　　m - cresol　　p - cresol　　alcool benzilic　　metil - fenil - eter (anisol)

izomeri de poziţie

izomeri de funcţiune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proprietăţile chimice specifice fiecărui izomer permit atribuirea fără dubii substanţei cercetate, care posedă formula moleculară C_7H_8O, o anumită structură din cele cinci posibile.

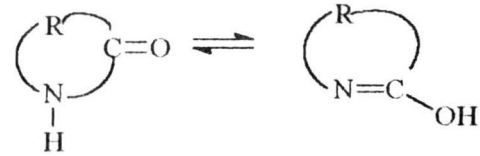
Un caz particular al izomeriei de funcţiune îl constituie tautomeria.

Substanţele tautomere sunt substanţele care pot exista sub forma a doua structuri ce se deosebesc prin poziţia unei legături duble şi a unui atom de hidrogen; substanţele tautomere se găsesc în echilibru, ele putându-se transforma una în cealaltă, la cererea reactantului.

Cele mai cunoscute echilibre tautomere sunt:

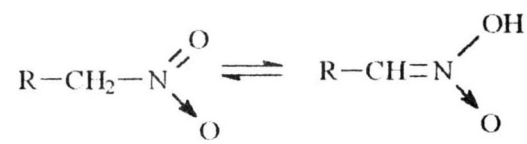
- ceto - enolic

- lactam- lactima



- imina - enamina

- nitro - acinitro



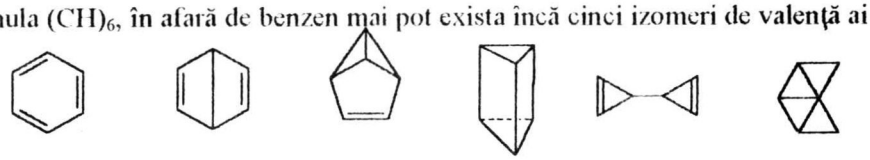
- oxo - ciclica

Formele tautomere ale unei substanţe aparţin unor clase funcţionale diferite, ca atare au proprietăţi chimice distincte şi pot fi uşor evidenţiate.

Izomerii de valenţă corespunzători unei formule moleculare date se deosebesc prin modul de aranjare a valenţelor între atomii constituenţi.

Cercetaţi intens au fost izomerii de valenţă ai unor anulene corespunzătoare formulei $(CH)_n$ unde n=4-12, cele mai cunoscute fiind cazurile benzenului şi ciclobutadienei.

Pentru formula $(CH)_6$, în afară de benzen mai pot exista încă cinci izomeri de valenţă ai acestuia:



benzen | benzen Dewar | benzvalena | prisman | diciclopropenil | necunoscut

obtinute prin iradierea UV a benzenului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Izomerii de valenţă ai benzenului sunt substanţe cu stabilitate redusă, datorită conţinutului lor energetic ridicat, moleculele acestor compuşi având o mare tendinţă de aromatizare.

3.3. Izomeria sterică (stereoizomeria)

În procesul de dezvoltare a cunoştinţelor din domeniul chimiei, s-a constatat că unele substanţe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Asemenea substanţe au fost denumite substanţe optic active; în funcţie de sensul în care rotesc planul luminii polarizate, ele au fost numite dextrogire (spre dreapta) şi notate cu (+), respectiv levogire (spre stânga) şi notate cu (-) .

Astfel, în 1811 Arago, constată proprietatea cristalelor de cuarţ de a fi dextrogire sau levogire; prin topirea acestor cristale, activitatea optică dispare. Au mai fost semnalate şi alte substanţe anorganice a căror activitate optică era determinată de structura lor cristalină.

Mai târziu s-a constatat că există substanţe, în special organice, care rotesc planul luminii polarizate, în orice stare de agregare: solidă, lichidă sau gazoasă, cât şi în soluţie.

Progresele în cunoaşterea activităţii optice a substanţelor organice se datorează în principal medicului Louis Pasteur care timp de zece ani (1847-1857) s-a ocupat de studierea acidului tartric. Acidul tartric dextrogir apare sub formă de tartrat de potasiu insolubil (tartru sau piatra de vin) în butoaiele cu vin nou. În cantităţi mici, în struguri, a fost identificat şi un alt acid tartric, care însă nu prezintă activitate optică şi care a fost numit ***racemic*** (***racemus***, în limba latină, însemnând ciorchine de struguri). Lucrând cu cristale ale sării mixte de sodiu şi amoniu ale acestui acid, Pasteur observă că de fapt există două feluri de cristale care se deosebesc din punct de vedere cristalografic, în sensul că unele reprezintă imaginea celorlalte în oglindă (sunt enantiomorfe). Separând mecanic aceste cristale, Pasteur constată că ele erau optic active: unele dextrogire, celelalte levogire, dar valoarea unghiului de rotaţie era aceeaşi. Amestecând cantităţi egale din cele două tipuri de cristale (sau soluţii ale acestora, de concentraţie identică) se obţine un amestec optic inactiv: cei doi compuşi optic activi având acţiune opusă asupra luminii polarizate, conduc la dispariţia acestei acţiuni. Acest tip de compuşi izomeri care prezintă activitate optică ce se anulează în amestec echimolecular, au primit denumirea de ***enantiomeri*** sau ***antipozi optici***.

Denumirea de „***racemic***" a fost ulterior extinsă la toate amestecurile echimoleculare de antipozi optici şi el se notează cu (±).

Experienţele lui Pasteur au dovedit faptul că, în cazul substanţelor organice, cauza apariţiei activităţii optice trebuie căutată în structura internă a moleculelor respective.

Explicarea apariţiei a doi compuşi izomeri, pentru formula Cabde, care rotesc planul luminii polarizate cu acelaşi număr de grade, dar în sensuri opuse, nu se putea face decât dacă se admitea că atomul de carbon are valenţele orientate în spaţiul tridimensional, înspre vârfurile unui tetraedru regulat. Această idee simplă se datorează lui van't Hoff (Olanda) şi Le Bel (Franţa), care în 1874,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

independent unul de altul, publică lucrări referitoare la aranjamentele spațiale posibile ale celor patru substituenți în jurul unui atom de carbon.

Acest tip nou de izomerie, datorat orientării diferite în spațiu a valențelor substituenților a fost denumit ***stereoizomerie*** sau ***izomerie sterică*** (in greceşte ***stereos*** = spațiu). Apare şi se dezvoltă o nouă ramură a chimiei organice, ***stereochimia***, care are drept scop cunoaşterea orientării spațiale a atomilor în moleculă şi corelarea proprietăților fizice şi chimice ale substanțelor cu structura lor spațială.

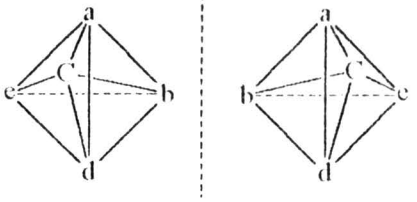
3.3.1. Clasificarea stereoizomerilor

Stereoizomerii sunt compuşi chimici care au aceeaşi constituție chimică, dar se deosebesc prin aranjarea spațială a atomilor constituenți.

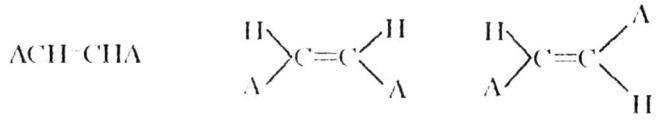
Pentru a desemna aranjarea spațială a atomilor constituenți ai unei molecule, s-a impus introducerea unei noi noțiuni şi anume: configurația şi conformația.

- ***Configurația***, reprezintă aranjarea stabilă, rigidă în spațiu a atomilor sau grupelor de atomi, în raport cu un element geometric fix: centru, axă, plan, elice. Schimbarea configurației se realizează prin schimbarea poziției substituenților, adică prin ruperi şi refaceri de legături chimice, deci prin reacții chimice.

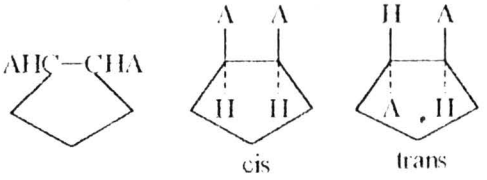
Un atom de carbon (centru, ca element geometric fix), având patru substituenți diferiți, poate adopta doar două configurații ce se comportă ca obiectul cu imaginea sa în oglindă; compuşii având cele două configurații diferite se numesc enantiomeri:



La nivel molecular, planul ca element geometric fix, se întâlneşte în compuşii ce au o legătură dublă: în cazul existenței unor substituenți diferiți, acesti compuşi pot apărea sub forma a doi izomeri sterici în care substituenții pot fi de aceeaşi parte (denumit ***cis***), sau de părți diferite ale planului (denumit ***trans***).Există deci două configurații diferite ale substituenților în raport cu planul legăturii duble:



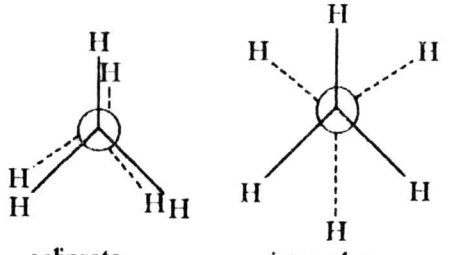
O aranjare similară a substituenților s-a constatat şi în cazul compuşilor ciclici saturați în care planul ciclului reprezintă planul de referință.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- ***Conformaţia***, reprezintă aranjarea temporară în spaţiu a atomilor sau grupelor de atomi din moleculă,ca urmare a rotirii relativ libere in jurul unei legături simple C-C.

Principalele conformaţii, în moleculele saturate cu cel puţin doi atomi de carbon (exemplu pentru etan) sunt în număr de două şi sunt denumite ***eclipsată*** şi ***intercalată***:



eclipsata intercalata

Trecerea de la o conformaţie la alta se face uşor, fără ruperi de legături chimice; pentru un compus cu o anumită configuraţie pot exista mai multe conformaţii.

Clasificarea actuală a stereoizomerilor se face folosind trei criterii diferite.

Criteriul modului diferit de aranjare în spaţiu al atomilor unei molecule, conduce la stereoizomeri:

- de configuraţie (configuraţionali sau configurativi)
- de conformaţie (conformaţionali sau conformativi)

Criteriul distanţei dintre perechile de substituenţi nelegaţi direct, conduce la:

- enantiomeri (distanţe egale)
- diastereoizomeri (distanţe diferite)

Enantiomeria este caracteristică tuturor compuşilor care se pot prezenta sub forma doar a două structuri care se comportă ca obiect cu imaginea sa în oglindă fiind nesuperpozabile. Enantiomeria este cunoscută şi sub numele de izomerie de oglindire sau chiromerie.

Diastereoizomeria, cunoscută şi sub denumirea de izomerie de distanţă, cuprinde toţi stereoizomerii care nu sunt enantiomeri şi care se caracterizează prin distanţe diferite între atomii nelegaţi direct din moleculă. În această accepţiune diastereoizomeria cuprinde:

- izomeria conformaţională
- izomeria geometrică
- izomeria compuşilor polichirali

Criteriul barierei energetice dintre doi stereoizomeri conduce la clasificarea stereoizomerilor în:

- izolabili
- neizolabili dar decelabili

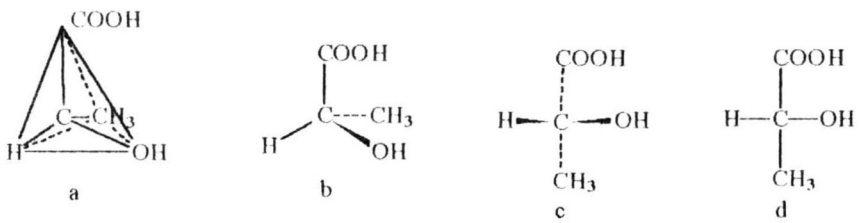
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Studiindu-se cinetica interconversiei stereoizomerilor şi pe baza cunoaşterii parametrilor termodinamici, s-a ajuns la concluzia că pentru a fi izolabili, doi stereoizomeri trebuie să difere prin cel puţin 23 Kcal/mol (95 KJ/mol).

3.3.2. Formule stereochimice

Există mai multe tipuri de formule utilizate pentru redarea structurii tridimensionale a unei molecule.

Redarea fidelă a orientării tetraedrice a valenţelor unui atom de carbon se realizează utilizând ***formulele tetraedrice*** sau ***de configuraţie*** (a); deoarece aceste formule sunt incomode din punct de vedere grafic, se utilizează ***formulele perspectivice*** (b) şi (c). Astfel pentru un izomer al acidului lactic se pot utiliza următoarele formule stereochimice:

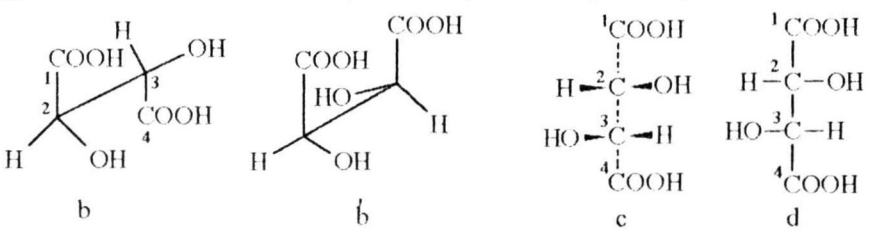


În formula b, liniile continue (C-H şi C-COOH) indică faptul că valenţele se găsesc în planul foii, linia îngroşată (tip pană) indică orientarea legăturii (C-OH) în faţa planului foii, iar linia punctată ($C\text{-}CH_3$) în spatele planului foii.

În formula c, doar atomul de carbon se află în planul foii,două valenţe de tip pană sunt orientate în faţa acestui plan, celelalte două cu linii punctate, în spatele planului.

Mai simplă şi mai comodă din punct de vedere grafic este ***formula de proiecţie*** d (formula Fischer), în care toate legăturile se găsesc în acelaşi plan cu atomul de carbon şi care se obţine prin rabatarea în acelaşi plan a legăturilor din formula c.

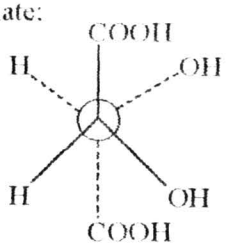
În cazul moleculelor cu cel puţin doi atomi de carbon, se utilizeaza în general formule de tip b, c şi d, cele de tip a fiind foarte incomode. Astfel, acidul (+) tartric se poate reprezenta astfel:



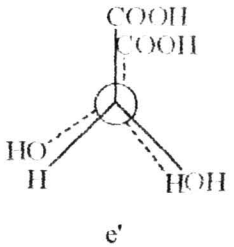
Cu ajutorul formulei perspectivice b se pot reprezenta şi vizualiza uşor conformaţiile caracteristice: dacă prin formula b este redată una din conformaţiile intercalate, prin formula perspectivică b' este redată o conformaţie eclipsată obţinută prin simpla rotire în jurul legăturii $C_2\text{-}C_3$. Formulele perspectivice (numite şi axiale sau „capră", în cazul moleculelor cu cel puţin doi atomi de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

carbon) se pot transforma uşor în formule ***proiective axiale*** (tip e) cunoscute şi sub numele de formule de tip Newman sau diagrame stelate:



e
(corespunzatoare formulei b)



e'
(corespunzatoare formulei b')

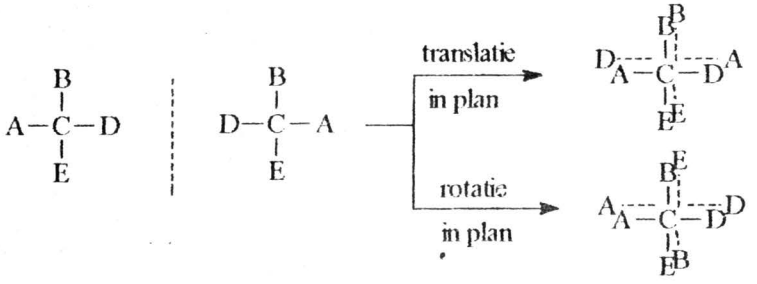
În aceste formule proiective, molecula se vizualizează de-a lungul legăturii C_2-C_3 care se reduce astfel la un punct; cu linii punctate se reprezintă substituenţii de la atomul de carbon din spatele celui reprezentat printr-un cerc şi având sunstituenţii legaţi prin linii continue.

3.3.3. Enantiomerie. Enantiomeri.

Enantiomeria cuprinde acele clase de compuşi organici care pot apare doar sub forma a doi izomeri sterici, având două configuraţii diferite, ce se găsesc în raport de obiect cu imaginea sa în oglindă.

Enantiomerii sunt acele perechi de izomeri sterici care rotesc planul luminii polarizate, unul la stânga şi celălalt la dreapta, cu acelaşi număr de grade. Amestecul echimolecular al enantiomerilor formează un racemic care nu roteşte planul luminii polarizate; enantiomerii pot fi separaţi prin metode speciale de scindare (dedublare, disociere) ale amestecurilor racemice.

Studierea substanţelor optic active a stabilit iniţial ca si condiţie structurală pentru apariţia activităţii optice, asimetria moleculară (lipsa oricărui element de simetrie: centru, axă, plan), determinată de existentă în moleculă a unui atom de carbon asimetric (cu patru substituenţi diferiţi). După examinarea unui număr mare de substanţe optic active, s-a ajuns la concluzia că nu asimetria este condiţia apariţiei acestei proprietăţi ci existenţa nesuperpozabilităţii unei molecule cu o altă molecula cu care se află în relaţia de obiect şi imaginea acesteia în oglindă. Această proprietate de nesuperpozabilitate, a fost denumită ***chiralitate*** (în greceşte, ***cheir*** = mână) prin analogie cu relaţia dintre mâna stângă şi mâna dreaptă, care deşi constituite identic nu se pot suprapune, nici prin mişcări de rotaţie nici prin mişcări de translatie.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Moleculele care coincid cu imaginea lor în oglindă se numesc ***achirale***, iar cele care nu coincid, se numesc ***chirale***.

Toţi compuşii asimetrici sunt chirali, dar nu toţi compuşii chirali sunt asimetrici.

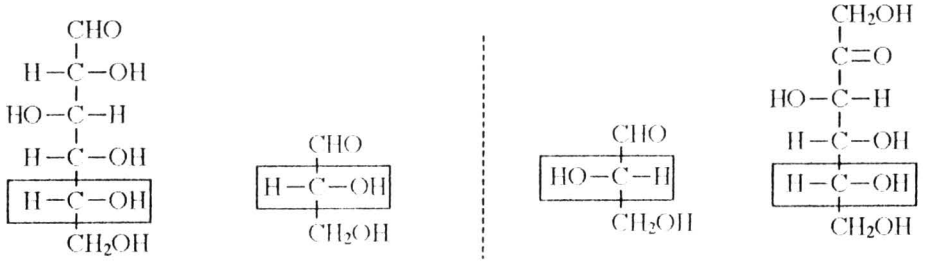
Ca o consecinţă a introducerii noţiunii de chiralitate, enantiomerii sau antipozii optici mai pot fi denumiţi şi chiromeri, iar atomul de carbon asimetric (notat cu C^*) se poate denumi şi atom de carbon chiral.

Pot să prezinte enantiomerie nu numai compuşii ce posedă în moleculă un atom de carbon asimetric (atom chiral) ci şi compuşi fără atom de carbon asimetric, dar care au o structură chirală în ansamblu, ca de exemplu: alene, spiroalene, spirani, derivaţi ai difenilului, paraciclofani, derivaţi ai fenantrenului etc.

Desemnarea configuraţiei compuşilor optic activi i-a preocupat pe chimişti chiar de la începutul constatării activităţii optice a acestora şi ea s-a concretizat prin diferite convenţii. Caracteristica acestor convenţii o reprezintă folosirea de diferite prefixe cu valoare stereochimică, pe lângă denumirile obişnuite ale substanţelor chimice.

Prima ***convenţie***, atribuită lui ***van't Hoff***, utiliza prefixele (+) sau (d) pentru enantiomerul dextrogir şi (-) sau (l) pentru enantiomerul levogir. Deşi această convenţie nu indică de fapt modul de aranjare în spaţiu a substituenţilor unui atom de carbon asimetric, ci doar sensul de rotaţie a planului luminii polarizate, ea se păstrează în mare măsură şi astăzi.

Cea de-a doua convenţie, numită ***convenţia Fischer-Rosanoff*** propune utilizarea unui compus etalon pentru stabilirea configuraţiei compusului cercetat. Fischer a propus, în 1891, ca etalon (+)-glucoza naturală, iar Rosanoff, în 1906, (+)-gliceralddehida. Prin această convenţie se introduc noţiunile de configuratie relativă şi de familie configurativă. ***Configuraţia relativă*** este configuraţia unui compus cercetat în raport cu configuraţia (arbitrar aleasă) a unui compus etalon.



D(+)- glucoza D(+)- gliceraldehida L(-)- gliceraldehida D(-)- fructoza

Dacă prin transformări chimice, substanţa de cercetat conduce la compusul etalon, se conchide că ea are aceeaşi configuratie ca acesta, face parte din aceeaşi familie configurativă.

Există două familii configurative, notate cu D şi L, a căror caracteristică o constituie orientarea în spaţiu a grupei hidroxil de la atomul de carbon asimetric din gliceraldehidă (sau de la C^* cel mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

depărtat de grupa >C=O din glucoză): dacă este reprezentat, în formula de proiecţie, la dreapta, face parte din familia D, dacă este reprezentat la stânga, face parte din familia L. Notaţiile familiilor configurative cu D şi L nu trebuiesc confundate cu notaţiile d şi l care semnifică sensul rotaţiei planului luminii polarizate. Un compus din familia D poate fi dextrogir sau levogir, după cum un compus din familia L poate fi de asemeni, levogir sau dextrogir. Pentru substanţele optic active se indică înaintea denumirii, atât familia cât şi sensul rotaţiei planului luminii polarizate ca de exemplu: D(+)-glucoza, D(-)-fructoza etc.

Configuraţia atribuită arbitrar (+)-glucozei naturale şi respectiv (+)-glicerinaldehidei s-au dovedit a fi corecte, fapt determinat în 1951 (Bijvoet) cu ajutorul difracţiei razelor X, care transformă astfel configuraţia relativă a acestor compuşi în ***configuraţie absolută*** (reală).

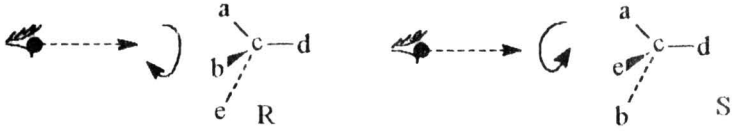
Cea de a treia convenţie, cunoscută sub denumirea de ***convenţia Cahn-Ingold-Prelog*** (1951-1956) are un caracter general, unanim acceptată, datorită simplităţii şi aplicabilităţii oricărui tip de compus optic activ.

Această convenţie s-a impus ca o necesitate datorită faptului că nu există o relaţie simplă între configuraţie şi sensul rotaţiei planului luminii polarizate. Folosind ca standard chiral sensul acelor de ceasornic, prin această convenţie pe baza unor reguli simple, configuraţiile se notează cu R şi S. Astfel în cazul unui atom de C^*:

a) se stabileşte prioritatea fiecărui substituent pe baza numărului de ordine Z al atomilor direct legaţi de C^*,

b) se vizualizează molecula din partea opusă substituentului cu cea mai mică prioritate,

c) se stabileşte sensul de descreştere a priorităţii substituenţilor legaţi de C^* şi se notează configuraţia cu R (rectus – lb. latină) dacă descreşterea este în sensul acelor de ceasornic sau cu S (sinister) dacă este în sens invers acelor de ceasornic:



unde prioritatea substituentilor a > b > e > d

Proprietăţile enantiomerilor

Enantiomerii au proprietăţi fizice identice, ca de exemplu: puncte de topire, de fierbere indici de refracţie, densităţi, solubilităţi, caracteristici spectrale: UV, VIZ, IR, RMN. Ei se deosebesc prin activitatea optică determinată în condiţii identice (solvent, temperatură) (vezi tabelul nr.3.1.).

Enatiomerii au proprietăţi chimice identice, atunci când reacţionează cu reactivi achirali, dar diferite, ca viteză, atunci când reacţionează cu reactivi chirali.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proprietăţile racemicilor sunt influenţate de starea de agregare în care se găsesc.

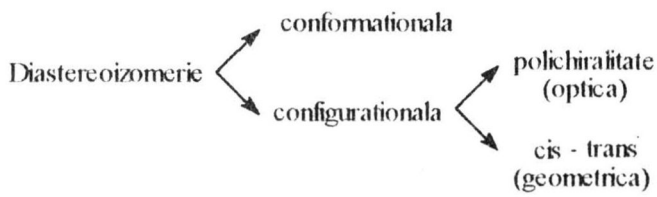
În stare gazoasă sau în soluţii diluate, racemicii se apropie de un amestec ideal (în care interacţiunile între moleculele celor doi enantiomeri sunt practic identice cu cele între moleculele aceluiaşi enantiomer), au proprietăţi fizice şi chimice identice cu cele ale enantiomerilor, cu excepţia activităţii optice care este nulă.

În soluţii concentrate, lichide pure, topituri, dar mai ales în stare solidă, proprietăţile racemicilor sunt apreciabil influenţate de interacţiunile intermoleculare, ele deosebindu-se de cele ale enantiomerilor constituenţi (vezi tabelul nr.3.1).

3.3.4. Diastereoizomerie. Diastereoizomeri.

Diastereoizomerii sunt toţi acei stereoizomeri care nu sunt în relaţie de obiect cu imaginea sa în oglindă şi care se caracterizează prin distanţe diferite între atomii nelegaţi direct dintr-o moleculă; ei pot fi optic activi sau optic inactivi.

Clasificarea tipurilor de diastereoizomerie este redată în schema următoare:



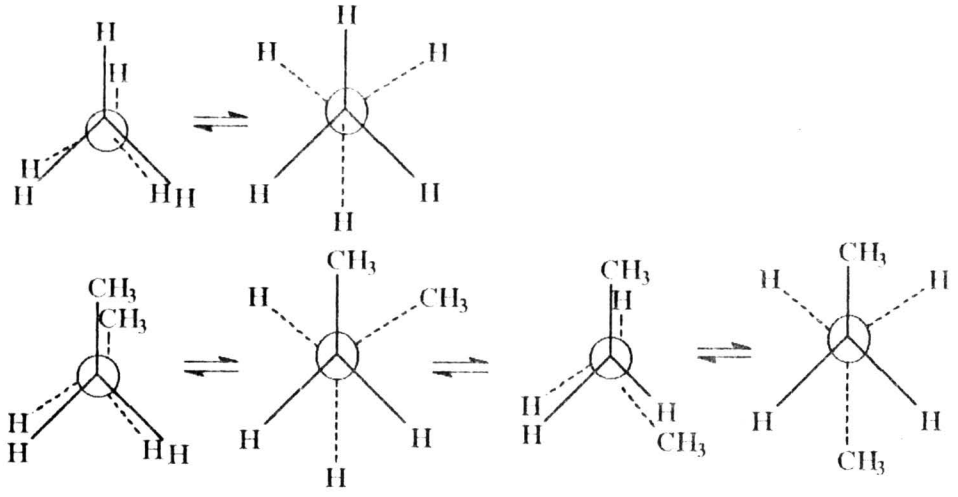
3.3.4.1. Diastereoizomeria conformaţională (izomerie conformaţională)

Rotaţia atomilor sau grupelor de atomi în jurul unei legături simple $C_{sp3} - C_{sp3}$ conduce la apariţia unor conformaţii, dintre care unele mai sărace în energie, deci mai stabile şi care sunt preferate altora mai bogate în energie. Această constatare a condus la înlocuirea principiului rotaţiei libere cu cel al rotaţiei relativ libere (restrânse). Izomerii conformaţionali sau conformerii sunt în general neizolabili dar în unele cazuri ei pot fi decelaţi cu ajutorul metodelor fizice. Între diferiţii izomeri conformaţionali ai unei molecule există un echilibru care poate fi deplasat spre unul dintre aceştia, funcţie de temperatură, condiţii de reacţie, etc. Deşi au o existenţă foarte scurtă, conformerii influenţează atât proprietăţile fizice cât şi cele chimice ale substanţelor.

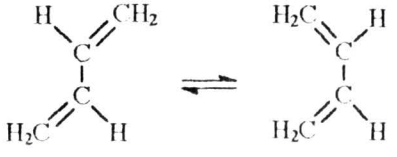
Cu ajutorul metodelor fizice, cât şi din considerente termodinamice s-a evidenţiat faptul că izomerul conformaţional preferenţial este cel ***intercalat***, în care conţinutul energetic este minim; în conformerul ***eclipsat*** conţinutul energetic este crescut datorită apropierii spaţiale a atomilor care conduc la diverse intereacţii:

Conformaţiile eclipsate şi intercalate pentru etan şi respectiv *n*-butan sunt următoarele:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Un caz particular al rotaţiei restrânse în jurul unei legături simple este cel al legăturii simple Csp^2 – Csp^2 din butadienă. În acest caz, legătura simplă are caracter parţial de legătură dublă, fapt care îngreunează şi mai mult rotaţia, molecula fiind constrânsă să adopte doar două conformaţii (plane) notate s-cis şi s-trans:



s-cis (cisoid) s-trans (transoid)

În cazul moleculelor compuşilor ciclici saturaţi posibilităţile de rotire în jurul unei legături simple sunt mult diminuate, ele fiind determinate de mărimea ciclului.

Diferenţele mari în reactivitatea şi stabilitatea cicloalcanilor au devenit de înţeles atunci când s-a luat în considerare mărimea unghiului de valenţă caracteristic: cu cât unghiul de valenţă este mai apropiat de valoarea unghiului orientării normale tetraedrice, de 109°47', cu atât cicloalcanul este mai stabil. Ciclopropanul (unghi de legătură 60°) şi ciclobutanul (unghi de legătură 90°) sunt forţaţi să adopte o conformaţie plană, bogată în energie şi cu stabilitate mică. Ciclopentanul plan, având un unghi de valenţă de 108°, este stabil şi prezintă proprietăţi asemănătoare alcanilor. Ciclopentanul poate exista şi în două conformaţii neplane: plic şi semiscaun (vezi „Cicloalcani").

Ciclohexanul este foarte stabil, posedă energie redusă, fapt care a putut fi explicat doar prin neplaneitatea moleculei în care să se respecte unghiul normal tetraedric.

Dintre conformaţiile neplane ale ciclohexanului (scaun, baie, flexibilă) cea mai stabilă şi deci cea mai importantă este conformaţia scaun. În această conformaţie, toate legăturile simple se află în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conformaţie intercalată (fig.3.1.c.). Există două conformaţii interconvertibile: scaun (A) şi scaun invers (B) (fig. nr.3.1.)

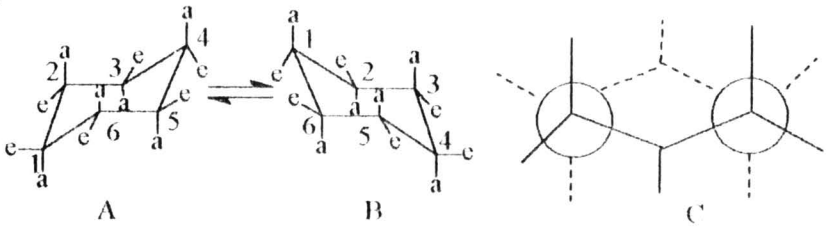


Fig. nr.3.1. Reprezentarea conformatiei scaun a ciclohexanului

Orientarea valenţelor atomilor de carbon în ciclohexan sunt diferite, în raport cu planul moleculei. Ele au fost denumite:

- axiale (notate *a*) - perpendiculare pe acest plan – trei deasupra şi trei dedesubt,
- ecuatoriale (notate *e*) – în planul moleculei.

În cazul interconversiei scaun – scaun invers, o valenţă axială devine ecuatorială şi invers.

Derivaţii ciclohexanului, în funcţie de numărul, natura şi poziţia substituenţilor, pot prezenta atât izomerie de structură cât şi izomerie sterică.

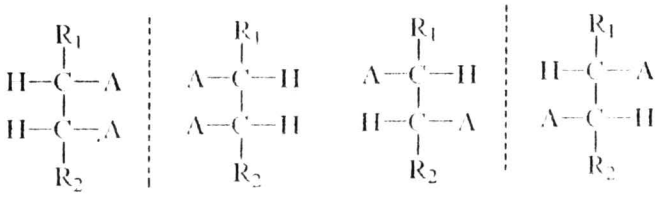
3.3.4.2. Diastereoizomeria compuşilor polichirali (izomeria compuşilor polichirali)

În general compuşii organici cu doi sau mai mulţi atomi de carbon chirali (compuşi polichirali) pot exista sub forma a 2^n izomeri optici, reprezentând $2^n/2(2^{n-1})$ perechi de enantiomeri.

Din cei 2^n izomeri optici, toţi cei care nu se află în relaţia de enantiomerie sunt diastereoizomeri; deci fiecare izomer are 2^n-2 diastereoizomeri.

În cazul compuşilor cu doi atomi de carbon chirali (atomi de carbon asimetrici) se constată două situaţii diferite: compuşi în care atomii de C^* au substituenţi diferiţi şi compuşi în care atomii de C^* au substituenţi identici.

Compusul I, cu structura generală $R_1ACH - CHAR_2$ conţine doi atomi de carbon asimetrici, fiecare atom având patru substituenţi diferiţi şi poate exista sub forma a patru (2^2) izomeri sterici toţi optic activi:

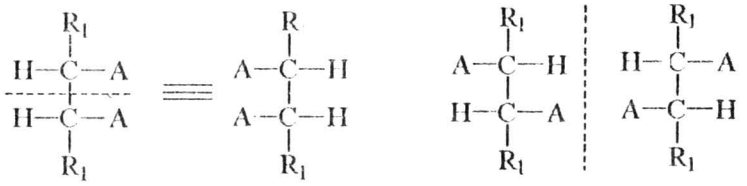


1 2 3 4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Stereoizomerii 1-2 (denumiți izomeri eritro) și 3-4 (denumiți izomeri treo) se găsesc în relația de enantiomerie (prin linia punctată se sugerează relația de obiect cu imaginea în oglindă și de nesuprapozabilitate a celor două structuri), stereoizomerul 1 sau 2 se găsește în relație de diastereoizomerie cu stereoizomerii 3 și 4.

Compusul II, cu structura generală $R_1ACH - CHAR_1$ conține doi atomi de carbon asimetrici, fiecare atom având patru substituenți diferiți, dar identici între ei. Conform regulei de calcul, rezultă existența a patru (2^2) stereoizomeri:



1 2 3 4

Examinând structura acestor patru stereoizomeri, se constată că structurile 3 și 4 sunt în relație de enantiomerie, în timp ce structurile 1 și 2 sunt identice, ele fiind superpozabile prin rotirea cu 180° în plan a uneia față de cealaltă. Structura stereoizomerului 1 (sau 2) este o structură simetrică: molecula sa este împărțită în două părți identice de un plan (de simetrie sau de oglindire) ce trece prin mijlocul legăturii dintre cei doi atomi de carbon. Structura simetrică a unei molecule având atomi de carbon asimetrici se numește ***mezoformă*** și ea se caracterizează prin lipsa activității optice.

Lipsa activității optice a mezoformei se explică prin existența configurațiilor opuse ale celor doi atomi de carbon asimetrici (compensare intramoleculară) din moleculă.

Se constată, în cazul compusului II prin comparație cu compusul I, că numărul stereoizomerilor reali scade la trei (față de patru teoretic) dintre care doar doi sunt optic activi, ilustrând astfel importanța naturii substituenților atomilor de carbon asimetrici.

În cazul compușilor având trei atomi de carbon asimetrici cu substituenți diferiți, de structură generală: $R_1CHA - CHA - CHAR_2$, există opt (2^3) stereoizomeri, toți optic activi, în timp ce în cazul în care substituenții sunt identici, pentru o structură generală: $R_1CHA - CHA - CHAR_1$, pot exista doar patru stereoizomeri : doi enantiomeri și două mezoforme.

În cazul compușilor ciclici saturați având doi sau mai mulți atomi de carbon asimetrici funcție de natura substituenților, numărul de stereoizomeri poate corespunde sau nu, cu numărul indicat de regula generală de calcul a stereoizomerilor, 2^n.

3.3.4.3. Diastereoizomeria cis-trans (izomeria geometrică)

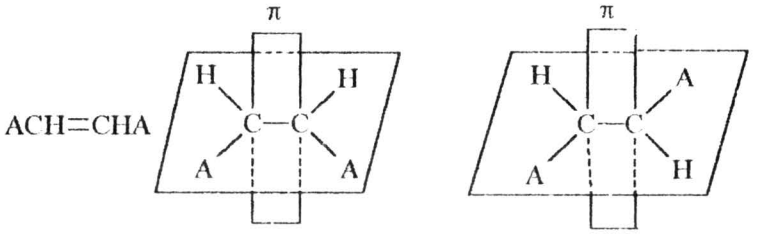
Condițiile structurale necesare apariției izomeriei geometrice sunt următoarele:

- existența unui plan de referință în moleculă
- substituenți diferiți la atomii de carbon aparținând planului de referință

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Faţă de planul de referinţă, perechile de substituenţi de la atomii de carbon implicaţi în acesta, se pot dispune în două moduri diferite, rigide, în spaţiu, generând doi izomeri: de aceeaşi parte a planului - izomer cis - şi de părţi diferite a planului - izomer trans.

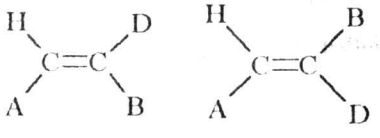
Un plan de referinţă în moleculă apare în cazul compuşilor având o legătură dublă (planul electronilor π) şi în cazul compuşilor ciclici saturaţi (planul ciclului):



cis trans

Cei doi izomeri, cis şi trans sunt izomeri de configuraţie şi se găsesc în relaţia de diastereoizomerie.

Dacă în cazul compuşilor cu structură generală ACH=CHA sau ACH=CHB (derivaţi disubstituiţi simetric ai etenei) denumirea stereoizomerilor se poate face cu ajutorul prefixelor ***cis*** şi ***trans***, în cazul compuşilor ce pot fi consideraţi derivaţi ***tri***, respectiv ***tetrasubstituiţi*** ai etenei (ACH=CBD, respectiv AFC=CBD), denumirea nu se mai poate face astfel. Pentru aceştia se utilizează sistemul E-Z, în care prin E (entgegen = de părţi opuse, în limba germană), se desemnează stereoizomerul în care există distanţa maximă dintre substituenţii cu cea mai mare prioritate, iar prin Z (zusammen = împreună, în limba germană), stereoizomerul cu distanţa minimă dintre substituenţii cu prioritatea cea mai mare. Prioritatea substituenţilor se apreciază pe baza numarului de ordine Z, al atomului legat direct de atomul de carbon; de exemplu, pentru compusul ACH=CBD, unde prioritatea substituenţilor este A > H şi respectiv B > D, cei doi izomeri configuraţionali sunt:

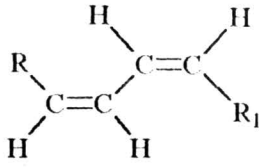


Z E

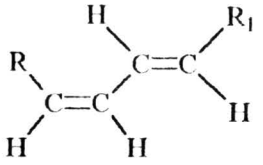
Prin sistemul E-Z se pot denumi şi derivaţii disubstituiţi ai etenei: denumirea Z corespunde izomerului cis, iar denumirea E, corespunde izomerului trans.

În cazul compuşilor organici cu două legături duble conjugate, de forma generală $RCH=CH-CH=CHR_1$, având substituenţi diferiti la capetele sistemului, pot exista patru (2^2) izomeri geometrici:

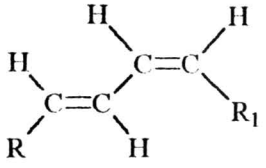
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



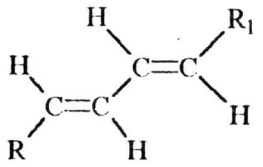
Z - Z
(cis - cis)



Z - E
(cis - trans)



E - Z
(trans - cis)

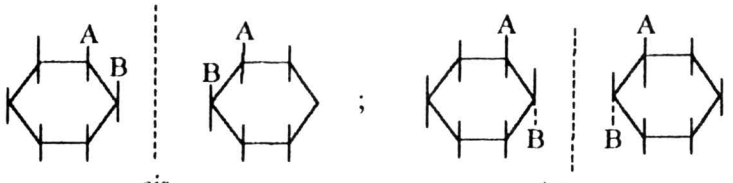


E - E
(trans - trans)

Compuşii cu două legături duble conjugate, dar cu substituenţi identici la capetele sistemului, de forma generală RCH=CH-CH=CHR, apar sub forma doar a trei izomeri (şi nu patru ca în cazul anterior) cu configuratiile Z-Z, E-Z (identic cu cel Z-E) şi Z-Z.

Numărul stereoizomerilor geometrici pentru un compus nesaturat, este dat de regula 2^n, unde n este numărul legăturilor duble cu substituenţi diferiţi la atomii de carbon implicaţi în legătura dublă; se constată similitudinea cu regula de calcul a numărului de izomeri optici, 2^n, în cazul compuşilor saturaţi având ***n*** atomi de carbon asimetrici (chirali).

Pentru compuşii ciclici saturaţi, având substituenţi diferiţi la doi atomi de carbon, poate apărea atât izomeria geometrică cât şi cea optică şi cea conformaţionala. De exemplu, în cazul unui derivat 1,2 disubstituit al ciclohexanului pot apare patru (2^2) stereoizomeri optic activi; doi enantiomeri corespunzători izomerului cis şi doi enantiomeri corespunzători izomerului trans



cis ; trans

3.3.4.4. Proprietăţile diastereoizomerilor

Spre deosebire de enantiomeri, diastereoizomerii se caracterizează prin proprietăţile fizice diferite, cum sunt: punctele de topire, de fierbere, indicii de refracţie, densităţile, momentele de dipol solubilităţile, căldurile de ardere, carcateristicile spectrale: UV, VIZ, IR, RMN, rotaţie specifică etc.

Diastereoizomerii având grupe funcţionale identice prezintă proprietăţi chimice similare, dar nu identice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În tabelul nr. 3.1. sunt indicate unele proprietăți fizice pentru acizii tartrici care se pot găsi atât în relație de enantiomerie cât și în relație de diastereoizomerie.

Tabelul nr.3.1. Proprietățile fizice ale acizilor tartrici

Proprietatea fizică	Acid (+)-tartric	Acid (-)-tartric	Acid (±)-tratric	Acid mezo-tartric
Punct de topire	170° C	170° C	206°C	140°C
Densitatea (20°C)	1,760	1,760	1,697	1,737
Solubilitate (g în 100 ml H_2O la 20°C)	139	139	20,6	125
Ionizare K_1 K_2	$1,17 \cdot 10^{-3}$ $5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$ $5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $5,8 \cdot 10^{-5}$	$0,77 \cdot 10^{-3}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$
Rotație specifică $[\alpha]_D^{20}$ sol.25%în H_2O	+12°	-12°	-	-
Moment electric al esterului dietilic	3,12	3,12	-	-
Sistem cristalin	mono-clinic	mono-clinic	rombic	plăci

3.4. Noțiuni de stereoizomerie dinamică

În secțiunile anterioare ale prezentului capitol, au fost prezentate aspectele generale ale stereochimiei statice.

Stereoizomeria dinamică are drept scop corelarea proprietăților fizice și chimice ale substanțelor cu orientarea spațială a atomilor sau grupelor de atomi din molecula acestora.

3.4.1. Nomenclatură

Noțiunile de „selectivitate" și „specificitate" ale unor reacții vor fi des întâlnite în capitolele următoare, în special în cel privitor la mecanismele de reacție, care pot fi explicate prin studiul stereochimiei intermediarilor și a produșilor de reacție.

3.4.1.1. Selectivitate

Să considerăm o reacție generală, plecând de la substratul *a*, care poate fi:

- un compus care nu conține mai mulți izomeri (de constituție sau stereoizomeri), în care caz se noteaza cu a_0;
- unul dintre mai mulți izomeri posibili ai substratului (notați cu a_1, a_2 ... a_n).

În urma reacției considerate, rezultă un produs de reacție (A) pentru care pot exista doi izomeri (de constituție sau stereoizomeri) notați cu A_1 și A_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţiile posibile pot fi:

$$a_0 \rightarrow A_1 \qquad (1)$$

$$a_0 \rightarrow A_1 \text{ (exces)} + A_2 \qquad (2)$$

$$a_0 \rightarrow A_1 + A_2 \text{ (1:1)} \qquad (3)$$

În acest caz: reacţia (1) este total selectivă; reacţia (2) este parţial selectivă; reacţia (3) este neselectivă.

Acelaşi lucru se poate reprezenta dacă se utilizează ca substrat unul dintre izomerii puri ai substratului (a_1):

$$a_1 \rightarrow A_1 \ ;$$

$$a_1 \rightarrow A_1 \text{ (exces)} + A_2 \ ;$$

$$a_1 \rightarrow A_1 + A_2 \text{ (1:1)}$$

După tipul izomerilor A_1 şi A_2 ai produsului de reacţie, reacţiile selective se pot clasifica în:

1^0. Reacţii regioselective (A_1 şi A_2 sunt izomeri de constituţie)

2^0. Reacţii stereoselective (A_1 şi A_2 sunt stereoizomeri):

2^0.1. Reacţii enantioselective (A_1 şi A_2 sunt enantiomeri)

2^0.2. Reacţii diastereoselective (A_1 şi A_2 sunt diastereoizomeri).

Deci, stereoselectivitatea se defineşte ca fenomenul în urma căruia, printr-o reacţie care pleacă de la substrat se formează cu precădere (sau exclusiv) unul dintre cei doi stereoizomeri posibili ai produsului de reacţie.

3.4.1.2. Specificitate

Considerând un substrat a, care prezintă doi izomeri (a_1 şi a_2), fiecăruia dintre ei corespunzându-i izomerii A_1 şi respectiv A_2 ai produsului de reacţie, se pot ivi următoarele cazuri:

$$a_1 \rightarrow A_1 \qquad (1)$$

$$a_2 \rightarrow A_2 \qquad (2), \text{ ambele reacţii decurgând în condiţii indentice.}$$

Se spune că asemenea reacţii prezintă specificitate.

După tipul de izomerie al substratului, reacţiile specifice vor fi:

1^0. Reacţii regiospecifice (a_1 şi a_2 sunt izomeri de constituţie).

2^0. Reacţii stereospecifice (a_1 şi a_2 sunt stereoizomeri):

2^0.1. Reacţii enantiospecifice (a_1 şi a_2 sunt enantiomeri)

2^0.2. Reacţii diastereospecifice (a_1 şi a_2 sunt diastereoizomeri).

Se poate concluziona că stereospecificitatea este fenomenul în urma căruia, de la un anumit stereoizomer al substratului se obţine un singur stereoizomer al produsului de reacţie (dintre mai mulţi izomeri posibili).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. EFECTE ELECTRONICE

Cunoaşterea aspectelor teoretice privind deplasările electronilor în cadrul unei legături chimice, prezintă o deosebită importanţă în vederea aprecierii proprietăţilor chimice ale compuşilor organici, aceasta, deoarece orice reacţie chimică înseamnă ruperea şi refacerea unei legături chimice.

Deplasările electronilor în cadrul unei legături chimice pot fi permanente (statice), ele depinzând doar de natura atomilor ce formează legătura (polaritate), dar pot fi şi temporare (dinamice), induse de factori externi (temperatură, presiune, catalizator, solvent) fiind determinate de polarizabilitatea legăturii.

Aceste deplasări de electroni reprezintă de fapt interacţii electronice între atomii moleculei şi sunt cunoscute sub denumirea de efecte electronice: efect inductiv şi efect electromer.

4.1. Efectul inductiv

Într-o legătură covalentă simplă, stabilită între doi atomi identici, perechea de electroni a covalenţei este uniform repartizată între cei doi atomi, deci legătura este nepolară.

În cazul unei legături covalente simple, stabilită între doi atomi diferiţi, perechea de electroni a covalentei se va deplasa înspre atomul cu electronegativitate mai mare, în consecinţă legătura devine polară. În legăturile polare, atomii implicaţi capătă sarcini electrice parţiale (care se notează cu δ^+ şi δ^-) şi apare un dipol care determină un moment electric sau de dipol (μ) caracteristic moleculei în ansamblu.

Câmpul electric creat de dipolul legăturii polare, produce perturbarea densităţii electronice şi în legăturile învecinate, formând dipoli induşi.

Deplasarea electronilor σ (sigma) ai unei legături covalente simple spre unul din atomi se numeşte ***efect inductiv*** şi se notează cu I. Această denumire evidenţiază faptul că influenţa are loc printr-un mecanism de inducţie electrostatică. Atomul care determină deplasarea (polarizarea) electronilor σ într-o legătură se numeşte „***atom cheie***".

Deplasarea electronilor σ existentă în permanenţă în starea fundamentală a moleculei se numeşte ***efect inductiv static*** şi se notează cu (I_s).

Efectul inductiv static se evaluează în raport cu atomul de hidrogen legat covalent în legătura C-H, considerându-se nul efectul inductiv al acestei legături. Se atribuie un efect inductiv $-I_s$ (atrăgător) unui substituent, dacă acesta atrage mai puternic electronii de valenţă decât atomul de hidrogen şi respectiv un efect inductiv $+I_s$ (respingător) unui substituent care respinge mai puternic electronii decât un atom de hidrogen:

$\delta^+ \quad \delta^-$	C - H	$\delta^+ \quad \delta^-$
$Y \rightarrow C$	Referinţă	$C \rightarrow X$
$+I_s$	$-I_s = 0$	$-I_s$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectul inductiv se notează convenţional cu o săgeată al cărei sens indică direcţia de deplasare a electronilor σ.

Efectul inductiv se transmite prin legăturile C-C ale unei catene saturate, până la trei, maximum patru atomi de carbon, slăbind în intensitate cu creşterea distanţei de la atomul cheie (efect de câmp).

În tabelul nr. 4.1. sunt indicaţi atomi şi grupe de atomi, frecvent întâlniţi în compuşii organici care detremină un efect inductiv static atrăgător sau respingător de electroni .

Tabelul 4.1. Efectul inductiv static al unor atomi şi grupe de atomi

Efectul	Atomi şi grupe de atomi
$-I_s$	$-F > -Cl > -Br > -I > -OH > -NH_2$ $-F > -OR > -NR_2$ $-OR > -SR$ $-C\equiv CR > -C_6H_5 > -CR=CR_2$ $-NO_2 > -NO > -OH > -OR > -NH_2 > -SH$ $-C\equiv N > -C\equiv CR > > C=O > -CH=CH_2$ $\equiv N > =NR > -NR_2$ $-{}^{+}NR_3 > -NO_2 > -COOH > -Halog.$ $={}^{+}NR_2 > -{}^{+}NR_3$ $-{}^{+}OR_2 > -{}^{+}NR_3$
$+I_s$	$-{}^{-}NR > -O^{-} > -S^{-} > Se^{-}$ $-O^{-} > -COO^{-} > -C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2-CH_3 > -CH_3$

Din examinarea tabelului nr. 4.1. se pot trage următoarele concluzii:

- efectul $-I_s$ creşte cu creşterea electronegativităţii elementului, conform locului acestuia în sistemul periodic,
- elementele din aceeaşi perioadă produc un efect $-I_s$ cu atât mai mare cu cât numărul lor atomic este mai mare,
- în cadrul unei grupe, de exemplu la halogeni, efectul $-I_s$ este cu atât mai pronunţat cu cât numărul atomic este mai mic,
- susbtituenţii nesaturaţi provoacă efecte inductive $-I_s$ slabe, care cresc pe măsură ce creşte gradul de nesaturare (ca urmare a schimbării tipului de hibridizare a atomului de carbon: cu cât proporţia de orbital s este mai mare cu atât electronii sunt mai puternic reţinuţi de nucleu şi atomul de carbon devine mai electronegativ),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- grupele cu sarcină pozitivă au un efect atrăgător de electroni mai puternic decât grupele analoge fără sarcină,
- grupele cu sarcină negativă produc un efect inductiv respingător de electroni,
- radicalii alchil au un efect respingător de electroni ce creşte pe măsură ce se măreşte gradul de substituire al atomilor de hidrogen,
- efectul inductiv al grupelor poliatomice reprezintă rezultatul însumării efectelor caracteristice atomilor constituenţi.

Efectul inductiv static afectează proprietăţile fizice şi chimice ale substanţelor, ceea ce se constituie în dovezi ale existenţei acestor deplasări intramoleculare de electroni σ.

Ca dovezi experimentale prin care se poate evalua efectul inductiv putem aminti:

- variaţia tăriei acizilor carboxilici substituiţi cu atomi sau grupe de atomi cercetaţi,
- variaţia bazicităţii unor amine având diferiţi substituenţi,
- poziţia benzilor caracteristice de absorbţie în spectrele IR ale unor compuşi având substituenţi cu efecte $-I_s$ şi $+I_s$, comparativ cu compusul nesubstituit,
- deplasări batocrome sau hipsocrome ale unor benzi caracteristice în domeniul UV-VIS ca urmare a efectelor inductive ale unor atomi sau grupe de atomi,
- modificarea deplasărilor chimice caracteristice din spectrele RMN ale unor compuşi având substituenţi cu efect inductiv,
- valorile momentelor de dipol ale unor molecule care pot fi corelate cu deplasările de electroni permanente din acestea.

Efectul inductiv dinamic I_d reprezintă de asemenea o deplasare (polarizare) a electronilor σ dintr-o legătură simplă, deplasare care este însă temporară şi care apare ca urmare a acţiunii unor factori externi (reactant, catalizator, solvent).

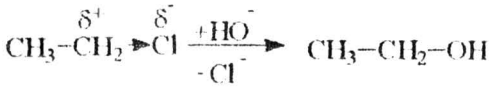
Efectul inductiv dinamic apare în cursul unor reacţii chimice, când condiţiile de desfăşurare ale acestora acţionează asupra moleculelor substratului, determinând o accentuare a polarizării existente în moleculă, favorizând transformarea chimică.

Dacă efectul inductiv static este o consecinţă a polarizării permanente a legăturilor, efectul inductiv dinamic este determinat de polarizabilitate, adică de uşurinţa de deplasare a norului electronic sub influenţa unui câmp electric exterior.

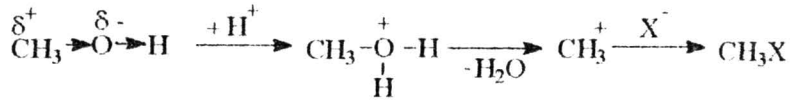
Polarizarea permanentă (polaritatea) determină modul în care va reacţiona un anumit substrat, în timp ce polarizabilitatea determină viteza cu care se va desfăşura reacţia.

Astfel reacţia de hidroliză a clorurii de etil va avea loc doar în prezenţa unei baze, care va accentua polarizarea electronilor legăturii C-Cl, până la ruperea definitivă a legăturii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Alcoolii conduc la derivaţi halogenaţi în prezenţă de acizi, situaţie în care este avantajată ruperea legăturii C-O:



- I_s slab -I_d puternic

În tabelul nr. 4.2. sunt indicaţi atomi şi grupe de atomi ce pot provoca efecte inductive dinamice.

Tabelul nr.4.2. Atomi şi grupe de atomi cu efect inductiv dinamic

Efect	Atomi, grupe de atomi
I_d	-OH > -OR > -SH > -SR $-CH_3$ > $-NR_2$ > -OR -I > -Br > -Cl > -F

Comparând tabelele nr.4.1. şi nr.4.2. se poate constata că efectul inductiv static şi efectul inductiv dinamic variază în sens invers, ceea ce poate fi explicat prin volumul atomului sau grupei cheie: distanţa mai mare dintre nucleu şi electronii de valenţă duce la diminuarea atracţiei şi deci la creşterea polarizabilităţii electronilor.

4.2. Efectul electromer

În sisteme nesaturate simple, ca în alchene sau compuşi carbonilici, legătura covalentă dublă este constituită din două dublete electronice: o pereche de electroni σ, puţin mobili şi puţin reactivi şi o pereche de electroni π, mobili şi reactivi.

În primul caz, cel al unei alchene - identic substituite la cei doi atomi de carbon implicaţi în legătura dublă covalentă – perechea mobilă de electroni π va fi egal repartizată între cei doi atomi identici.În cazul unui compus carbonilic, perechea de electroni π nu va mai fi egal repartizată între cei doi atomi diferiţi implicaţi în legătura dublă, electronii π deplasându-se spre atomul cel mai electronegativ al legăturii.

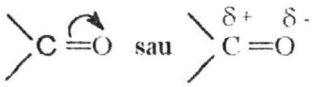
Dacă în molecula unui compus organic se găsesc mai multe legături duble sau triple alternând cu legături simple (sistem conjugat) deplasările de electroni π sunt mai pronunţate decât în cazul unei legături duble sau triple izolate. Interacţia electronică intramoleculară, în urma căreia au loc deplasări ale electronilor π ai unor legături multiple este denumită ***efect electromer*** (mezomer sau de conjugare).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această interacţie intramoleculară a electronilor are ca efect formarea de orbitali moleculari extinşi prin delocalizarea electronilor care minimalizează energia internă a moleculei.

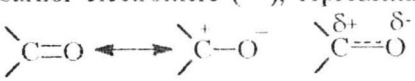
Efectul electromer se notează cu simbolul E şi se reprezintă prin săgeţi curbe care indică sensul deplasării electronilor π.

Deplasarea electronilor π în legături multiple poate fi parţială sau totală. Deplasarea parţială permanentă, ce există în moleculă în starea sa fundamentală, în absenţa unui reactant, se numeşte ***efect electromer static*** şi se notează cu E_S. În urma unei astfel de deplasări, variaţia densităţii electronice se poate nota şi prin simbolurile caracteristice sarcinilor fracţionare: δ+ şi δ-:



Deplasarea totală a unei perechi de electroni a unei legături multiple spre atomul cel mai electronegativ, poartă denumirea de ***efect electromer dinamic*** şi se notează cu E_d ; o astfel de deplsare are loc în realitate numai în cursul unei reacţii chimice, la cererea reactantului. Printr-o astfel de deplasare totală de electroni π, atomii implicaţi în legătura multiplă capătă sarcini electrice întregi, notate cu simbolurile plus (+) şi minus (-).

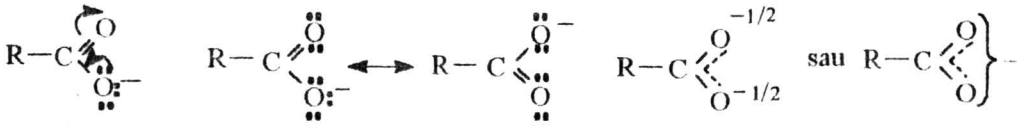
Deplasarea totală a unui dublet de electroni π se sugerează prin formule chimice şi în cazul absenţei unui reactant, doar pentru a indica posibilitatea unor interacţii electronice intramoleculare într-o moleculă. Formulele chimice ale compuşilor în care au loc astfel de deplasări totale poartă denumirea de structuri electromere, mezomere sau structuri limită. Între structurile limită posibile se foloseşte semnul convenţional al deplasărilor electromere (↔), reprezentat printr-o linie cu săgeţi la ambele capete, de exemplu:



Structurile limită nu au corespondenţă în realitate; ele arată doar posibilităţi de deplasare ale electronilor şi variaţia densităţii electronice. În realitate, într-o moleculă, densitatea electronică este intermediară între densităţile electronice, reprezentate prin formulele limită, este deci mezomeră (***mezo***= la mijloc, în limba greacă). Această densitate reală se obţine prin suprapunerea structurilor limită, rezultatul fiind un hibrid de rezonanţă, reprezentat cu linii punctate şi sarcini fracţionare.

Reprezentarea efectului electromer pentru un compus organic poate fi sugerată prin mai multe modalităţi, de exemplu în cazul ionului carboxilat: prin săgeţi curbe (formula A), prin structuri limită (formulele B) sau prin hibridul de rezonanţă cu legături punctate (formula C), în care este indicată densitatea electronică obţinută prin suprapunerea structurilor limită B.

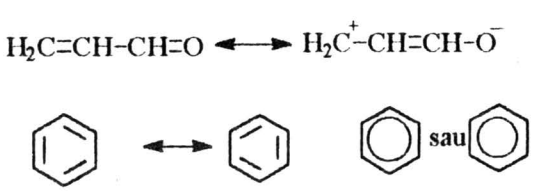
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



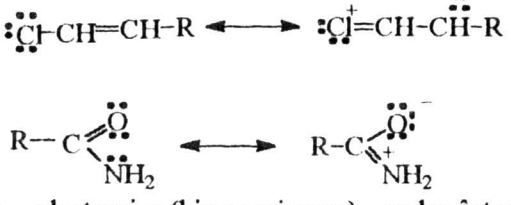
A B C

După felul electronilor, interacţiile intramoleculare se pot stabili între:

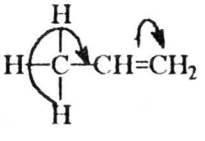
- electroni π - electroni π (conjugare π – π), care au loc în sisteme conjugate omogene sau heterogene:



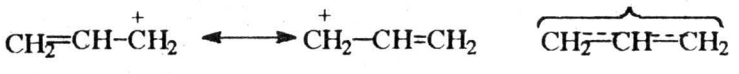
- electroni p – electroni π (conjugare p- π), care au loc între electronii π ai unei legături multiple (omogene sau heterogene) şi electronii p neparticipanţi, ai unui atom legat direct de un atom de carbon implicat într-o legătură multiplă:



- electroni σ – electroni π (hiperconjugare), au loc între electronii π ai unei legături multiple şi electronii σ ai unei legături simple adiacente:



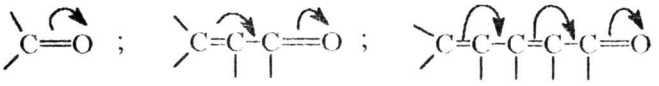
- electroni π – orbital vacant situat la un atom de carbon vecin legăturii multiple; acest tip de interacţii au loc în cationi de tip alilic sau benzilic, având ca efect stabilizarea acestora prin delocalizarea electronilor π:



- electroni π – electron neîmperecheat, interacţii care au loc în radicali, ca de exemplu în radicalul alil, trifenilmetil sau derivaţi ai acestuia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectul electromer se transmite nemodificat la distanţă mare prin intermediul unui sistem conjugat, spre deosebire de efectul inductiv, care slăbeşte cu distanţa faţă de atomul cheie. Acest fenomen de transmitere a efectului electromer prin sisteme conjugate poartă numele de ***vinilogie*** iar compuşii, vinilogi, exemplu de serie vinilogă:



Deplasările de electroni în cadrul efectului electromer ca şi în cazul efectului inductiv sunt determinate de un anumit atom, numit de asemnea atom cheie. În funcţie de structura şi proprietăţile sale, atomul cheie poate determina un efect electromer atrăgător de electroni, notat $-E_s$, sau un efect electromer respingător de electroni, notat $+E_s$.

În tabelul nr.4.3. sunt indicate efectele electromere ce pot fi provocate de atomi şi grupele de atomi în compuşii organici.

Tabelul nr. 4.3. Efectul electromer al unor atomi şi grupe de atomi

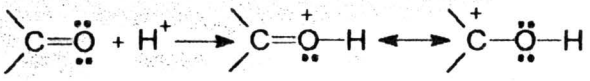
Efectul	Atomi şi grupe de atomi	Interacţii
$+E_s$	-F > -Cl > -Br > -I $-NH_2$ > -OH > -F $-NR_2$ > -NHR > $-NH_2$ $-NR_2$ > -OR > -F -NHR > $-NH_2$ > -NHCOR $-O^-$ > -OR > $-{}^+OR_2$ $-S^-$ > -SR > $-{}^+SR_2$	p-π
$-E_s$	$=N^+R_2$ > =NR =O > =NR > $=CR_2$ =S > =O ≡N > ≡CR $-NO_2$ > -NO > -COOH	π - π
$+E_d$		
$-E_d$	>C=O > >C=N- . >C=C<	

Efectul electromer dinamic, E_d, reprezintă o deplasare totală a electronilor π a unei legături multiple, ca urmare a interacţiunii moleculei respective cu un reactant sau cu un catalizator; efectul electromer dinamic este temporar şi el are loc în sensul cerut de reacţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectul electromer dinamic poate fi respingător de electroni, $+E_d$,sau atrăgător de electroni, $-E_d$. Dacă efectul electromer static se referă la polaritatea moleculei, cel dinamic se referă la polarizabilitatea moleculei; de regulă efectul dinamic se manifestă în acelaşi sens cu efectul static, accentuând polaritatea legăturii.

Un efect electromer dinamic se constată în cazul protonării grupei carbonil, când are loc o deplasare totală de electroni π cu formarea finală a unui carbocation:



Grupa carbonil protonată în care sarcina pozitivă la atomul de carbon este netă, posedă un efect $-E_d$ mai puternic decât grupa carbonil neprotonată şi măreşte astfel reactivitatea acestei grupe faţă de reactanţii nucleofili.

4.3. Suprapunerea efectelor electronice în moleculă

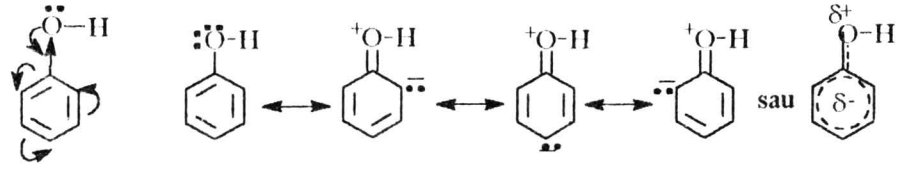
În moleculele compuşilor organici în care există diferiţi substituenţi legaţi de radicali nesaturaţi sau aromatici, pot apărea atât efecte inductive cât şi efecte electromere.

Aceste efecte electronice se pot suprapune, combinarea lor ducând la o creştere (când acţionează în acelaşi sens) sau la o diminuare (când acţionează în sens contrar) a densităţii electronice fapt care explică reactivitatea chimică a moleculelor respective.

Pentru exemplificare se va discuta orientarea substituţiei în sistemele aromatice. Astfel, în cazul benzenului, primul substituent intră în oricare poziţie, datorită echivalenţei atomilor de carbon, dar în cazul celui de al doilea substituent, poziţia în care acesta va intra, va fi determinată de natura primului substituent.

Substituentul existent în molecula benzenului, prin efectele electronice pe care le exercită, va determina apariţia în nucleul aromatic de poziţii având densităţi mai mari sau mici de electroni, spre care va fi direcţionat reactantul.

În substituţia aromatică, reactanţii electrofili deficitari în electroni, vor fi atraşi spre centrele cu densitate mare de electroni, care vor deveni astfel centre de reacţie. Astfel, în fenol, grupa hidroxil, -OH, prin atomul de oxigen, exercită un efect $-I_s$ şi un efect $+E_s$, iar în urma conjugării p-π sunt posibile următoarele structuri limită:



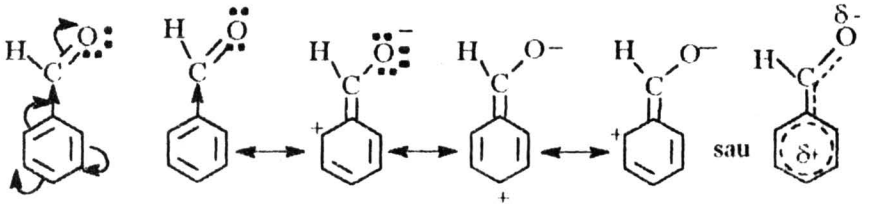
Astfel în reacţia de nitrare, reactantul, $^+NO_2$, ionul de nitroniu, va fi direcţionat spre poziţiile orto sau para cu densitate crescută de electroni, obţinându-se în final un amestec de izomeri orto-nitro şi para-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nitrofenol. Trebuie remarcat că efectele electronice sunt de sens contrar, dar efectul predominant, mai puternic este cel electromer şi el va direcţiona substituţia ulterioară. Grupa –OH, ca urmare a efectului $-E_s$, măreşte densitatea electronică în nucleul aromatic şi îl activează. Tot pe baza structurilor limită ale fenolului se explică şi caracterul mai acid al acestuia, comparativ cu alcoolul corespunzător - ciclohexanolul. În fenol, datorită efectului $+E_s$, atomul de hidrogen din grupa –OH se poate desprinde ca proton, mai uşor ca în ciclohexanol, (în care grupa –OH are doar efect $-I_s$ şi nu se constată o deficitare în electroni a atomului de oxigen ca în fenol).

Un caz aparte îl reprezintă substituţia cu halogeni a nucleului aromatic, care dezactivează molecula. Acest fapt se datorează efectului $-I_s$ mai puternic decât cel al $+E_s$ al halogenului.

În cazul benzaldehidei supusă reacţiei de nitrare, ionul $^+NO_2$ va putea intra doar într-una din poziţiile meta, în care densitatea de electroni este mărită. Grupa carbonil –CHO, prin efectele $-I_s$ şi $-E_s$ pe care le exercită, conduce la scăderea densităţii de electroni în nucleul aromatic, şi îl dezactivează. Structurile limită pentru benzaldehidă sunt:



În tabelul nr.4.4. sunt indicate efectele electronice specifice celor mai des întâlnite grupe funcţionale din compuşii organici.

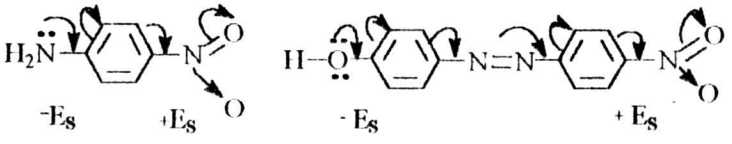
Tabelul nr. 4.4. Efectele electronice ale unor grupe funcţionale

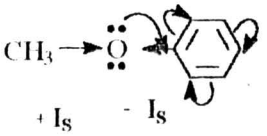
Efect I_s	Grupa funcţională	Efect E_s
$-I_s$	$-^+NH_3$; $-^+NR_3$	-
	-F; -Cl; -Br; -I -OH; -OR; -SH; -SR $-NH_2$; -NHR; $-NR_2$	$+E_s$
	$-NO_2$; -NO -CHO; -COR -COOH; -COOR -COCl; -CN	$-E_s$
$+I_s$	-R($-CH_3$, $-C_2H_5$---)	-
	$-O^-$; $-S^-$	$+E_s$
	$-COO^-$	$-E_s$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru sistemele aromatice se constată ca o regulă generală faptul că substituenții de ordinul I (care orientează în orto și para), sunt cei care posedă efect $+E_s$, iar substituenții de ordinul II (care orientează în meta), sunt cei care posedă efect $-E_s$.

Printre compușii organici, se găsesc compuși în care există grupe care exercită simultan efecte electronice identice ca tip de interacție, dar diferite ca sens, ca de exemplu:





Aceste interacții au ca rezultat modificarea unor proprietăți fizice (reducerea bazicității p-nitroanilinei comparativ cu anilina) sau chimice (creșterea capacității de orientare a substituției aromatice în poziția orto și para a anisolului comparativ cu fenolul).

Interacțiile electronice intramoleculare prin efecte inductive și prin efecte electromer s-au dovedit de mare importanța atât pentru înțelegerea cât și pentru prevederea comportării chimice a numeroși compuși organici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. MECANISME DE REACȚIE

5.1. Tipuri de reacții chimice

Mecanismul unei reacții descrie în detaliu calea pe care o urmează reacția, desfășurarea fiecărei etape a reacției, intermediarii și produșii formați și stereochimia acestora. Nu este neapărat necesar ca mecanismele să fie probate; tot ceea ce se cere este ca mecanismul adoptat pentru o reacție să fie în concordanță cu rezultatele și faptele experimentale, excluzând altă soluție.

De asemenea, mecanismul propus pentru o reacție trebuie să explice schimbările survenite în vitezele de reacție și în natura produșilor, atunci când se modifică parametri ca: mediul de reacție, temperatura, catalizatorul etc. În plus, mecanismul trebuie să dea seama de cinetica reacției.

Într-o reacție simplă de tip: X + Y → produși, X poate fi privit ca substrat, iar Y ca reactant (sau invers).

Prin substrat se înțelege molecula organică ce se transformă în reacția considerată, iar prin reactant – molecula sau specia care produce modificarea substratului.

După modul în care se rup legăturile covalente dintr-un substrat A-B și se formează altele noi, se disting două tipuri de reacții:

Reacții homolitice (radicalice)

Scindarea legăturii A-B are loc simetric (scindare homolitică); rezultă radicali liberi:

$$A : B \rightarrow A\cdot + \cdot B$$

Reacțiile de acest tip au câteva trăsături caracteristice:

- decurg cu ușurință în fază gazoasă sau în fază condensată omogenă;
- au loc în prezența luminii (fotochimic), căldurii (termic) sau în prezența unui inițiator (generator de radicali liberi foarte reactivi, capabili de a iniția scindarea homolitică a legăturii covalente din substrat);
- sunt reacții înlănțuite și implică trei etape: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului;
- nu depind de tăria ionică a mediului de reacție.

Reacții heterolitice (ionice)

În acest caz, legătura A-B se scindează neuniform (heterolitic), rezultând ioni sau molecule neutre:

$$A\text{-}B \rightarrow A^{+} + :B^{-}$$

Aceste reacții au caracteristici care le deosebesc net de cele homolitice:

- nu pot avea loc decât în medii omogene polare, pentru că energia scindării heterolitice este superioară celei homolitice, din care cauză sunt defavorizate în faza gazoasă, dar realizabile în soluție, unde energia de solvatare a ionilor compensează în parte energia de rupere heterolitică a covalenței;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- se pot produce şi la temperaturi scăzute sau chiar la întuneric, dacă în mediu există catalizatori care favorizează scindarea heterolitică, micşorând energia de activare a reacţiilor.

Reacţii periciclice

O altă categorie de reacţii organice, care prezintă caracteristici comune celor două anterioare (homolitice şi heterolitice), dar nu se încadrează strict în acestea, sunt reacţiile periciclice, care decurg sincron, prin stări de tranziţie ciclice (cu transfer ciclic de electroni).

În tabelul nr. 5.1. sunt trecute în revistă tipurile de reacţii ale compuşilor organici.

Tabelul nr. 5.1. Clasificarea reacţiilor compuşilor organici

Nr. crt.	Tipul de reacţie	Schema generală
1.	**Reacţii cu transfer de electroni**	Reacţii redox
2.	**Reacţii cu modificarea covalenţei:**	
	A. Mecanism homolitic (radicalic)	
	1) Reacţii de scindare şi combinare	$A-B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$
	2) Reacţii de substituţie (SR)	$A\cdot + B-C \rightarrow A-B + C\cdot$
	3) Reacţii de eliminare (ER)	$X-A-B-Y \rightarrow A=B + X\cdot + Y\cdot$
	4) Reacţii de adiţie (AR)	$A=B + X\cdot + Y\cdot \rightarrow X-A-B-Y$
	5) Reacţii de transpoziţie	$\underset{\displaystyle X}{\underset{\vert}{A}}-B \longrightarrow A-\underset{\displaystyle X}{\underset{\vert}{B}}$ (radicalic)
	B. Mecanism heterolitic (ionic)	
	1) Reacţii de rupere şi combinare	$A-B \rightleftharpoons A + B:$
	2) Reacţii de substituţie:	
	a) nucleofile (SN)	$Y: + A-X \longrightarrow Y-A + X:$
	b) electrofile (SE)	$X + A-Z \longrightarrow X-A + Z$
	3) Reacţii de eliminare (E)	$X-A-B-Y \rightarrow A=B + X + Y:$
	4) Reacţii de adiţie:	
	a) nucleofile (AN)	$Y: + A=B \longrightarrow Y-A-B: \longrightarrow$ produşi
	b) electrofile (AE)	$X + A=B \longrightarrow X-A-B \longrightarrow$ produşi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(continuare)

Nr. crt.	Tipul de reacţie	Schema generală
	5) Reacţii de transpoziţie: a) nucleofile (catalizate de acizi) b) electrofile (catalizate de baze) ***C. Reacţii pericielice*** a) izomerizări de valenţă (intramolecular) b) cicloadiţii (intermolecular) ***D. Reacţii în cataliză heterogenă*** ***E. Reacţii biochimice***	

După cum se observă din acest tabel, indiferent de tipul de transformare (chimică sau biochimică), majoritatea reacţiilor moleculelor organice se pot include în patru clase mari:

- reacţii de substituţie;
- reacţii de adiţie;
- reacţii de eliminare;
- reacţii de transpoziţie,

cu menţiunea că primele (reacţiile de scindare şi combinare) apar de fapt ca etape intermediare în cadrul celorlalte patru.

De asemenea, în tabelul nr. 5.2. sunt indicate principalele categorii de reactanţi care intervin în reacţiile heterolitice, care, după cum se poate observa din acest tabel pot fi atât specii neutre cât şi ionice.

Tabelul nr.5.2. Reactanţi implicaţi în reacţii heterolitice

Nr. crt.	Sarcina reactantului	Reactanţi nucleofili	Reactanţi electrofili
1.	Pozitivă	Fe^{2+}, Sn^{2+}	H^+; NO_2^+; X^+ (F,Cl,Br, I); Ar-N^+≡N; NO^+; RHg^+; R^+; RC^+O etc.
2.	Neutră	H_2O; R_2O; R_3N; R_2S; >C=C<; Ar-H etc	SO_3; CO_2; AlX_3; BX_3; Cl_2 etc.
3.	Negativă	HO^-; RO^-; $RCOO^-$; X^-; CN^- etc.	$S_2O_8^{2-}$; $Fe(CN)_6]^{3-}$; $Fe(CN)_6]^{4-}$ etc.

Ar = rest de arenă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2. Reacţii de substituţie (S)

Cea mai simplă ecuaţie a unei reacţii de substituţie este:

$$\underset{\text{substrat}}{A-X} + \underset{\text{reactant}}{Y} \rightarrow \underset{\text{produs de reacţie}}{A-Y} + \underset{\text{grupă deplasată}}{X}$$

După modul de scindare a legăturii A-X aceste reacţii pot fi:

- substituţii heterolitice:
  - nucleofile (SN)
  - electrofile (SE)
- substituţii radicalice (SR)

5.2.1. Substituţia nucleofilă (SN)

În funcţie de natura reactantului se pot întâlni mai multe cazuri:

a) Reactant neutru, grupă deplasată neutră:

$$Y: + R-X \rightarrow Y^{\oplus}-R + X^{(-)}$$

Exemplu reacţia de solvoliză:

$$Z-H + R-X \xrightarrow{-X^{\ominus}} \underset{H}{\overset{\oplus}{Z}}-R \longrightarrow Z-R + H^{+}$$

în care: X = halogen, iar Z–H = H_2O; R–OH; R–COOH etc.

b) Reactant negativ, grupă deplasată neutră (cele mai frecvente):

$$Y:^{-} + R-X \rightarrow Y-R + X:^{-}$$

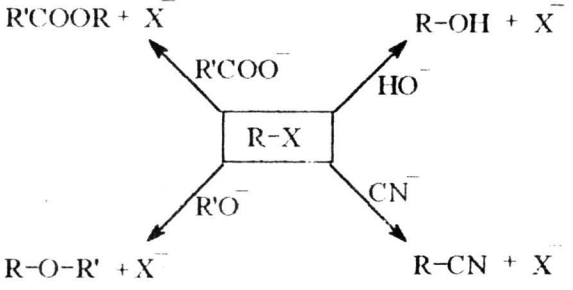
Reactanţi: halogen$^-$; HO^-; CN^-, RO^- etc.

Exemple numeroase de acest tip vor fi întâlnite în capitolele următoare.

- deplasarea halogenilor:

$$I^- + R-Cl \rightleftharpoons I-R + Cl^-$$

- SN ale derivaţilor halogenaţi:

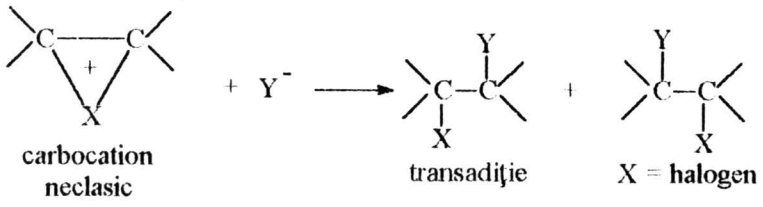


c) Reactant negativ, grupă deplasată pozitivă:

$$Y^- + R-X^+ \rightarrow Y-R + X:$$

Un exemplu îl constituie ultima etapă a adiţiei electrofile a halogenilor la alchene:

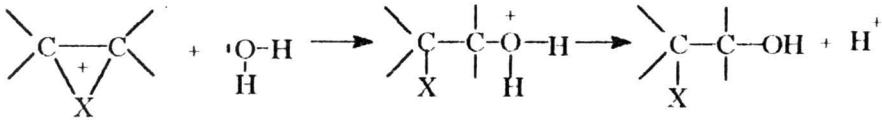
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



d) Reactant neutru, grupă deplasată pozitivă:

$$Y: + R\text{-}X^{+} \rightarrow {}^{+}Y\text{-}R + X:$$

De exemplu, ultima etapă a adiţiei solvolitice a halogenilor la alchene:



Reacţii de substituţie se întâlnesc atât la atomi C sp^3 (compuşi saturaţi), cât şi la atomi C sp^2 (sisteme nesaturate şi aromatice).

5.2.1.1. SN la C sp^3

Mecanismele acestor reacţii au fost studiate în cazul hidrolizei alcaline a derivaţilor halogenaţi alifatici:

$$R\text{-}X + OH^{-} \rightarrow R\text{-}OH + X^{-}$$

Încă din 1933, a fost recunoscută existenţa a două tipuri de mecanisme:

- monomolecular (SN1) şi
- bimolecular (SN2)

A. Mecanismul SN1

Reacţia decurge în trepte, etapa „disocierii", cea mai lentă, fiind determinantă de viteză:

$$R\text{-}X \underset{}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} \underbrace{R^{+}}_{\text{carbocation}} + X^{-}$$

$$R^{+} + {}^{-}\ddot{O}H \xrightarrow{\text{rapid}} R\text{-}OH$$

Se formează intermediari carbocationi (R^{+}), care pot fi izolaţi din mediul de reacţie dacă sunt stabilizaţi.

Cinetica de reacţie indică o ecuaţie de viteză de ordinul 1, care depinde doar de concentratia substratului:

$$v = -\frac{dRX}{dt} = k_1[RX]$$

Etapa determinantă de viteză („disocierea") este influenţată atât de factori interni (structurali) cât şi de factori externi (solvenţi, catalizatori etc.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B. Mecanismul SN2

În acest caz reacţia decurge într-o singură treaptă, prin formarea unei stări de tranziţie (S.T.) foarte instabilă datorită conţinutului ridicat în energie şi care spre deosebire de intermediarul carbocationic din SN_1 nu poate fi izolată din mediul de reacţie:

$$HO^{\ominus} + R-X \underset{}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{S.T.}}{\left[HO^{\delta-}\cdots R\cdots X^{\delta-}\right]} \overset{\text{rapid}}{\longrightarrow} HO-R + X^{\ominus}$$

Energia de formare a noii legături (HO-R) este parţial compensată de energia ruperii vechii legături (R-X), cele două fenomene fiind sincrone. Ecuaţia de viteză corespunde unei cinetici de ordinul 2:

$$v = -\frac{dRX}{dt} = k_2[RX][HO^-] \ ;$$

viteza de reacţie va depinde atât de concentraţia substratului cât şi de cea a reactantului.

C. Factorii care influenţează SN1 şi SN2

La hidroliza alcalină a bromurilor de alchil se observă o variaţie considerabilă a constantelor de viteză, ceea ce indică o cinetică diferită, în funcţie de gradul de substituţie alchilică a centrului reacţional (Tabelul nr.5.3).

Tabelul nr.5.3. Cinetica reacţiilor de hidroliză ale derivaţilor R-Br

R	CH_3	CH_3-CH_2	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH$	$(CH_3)_3C$
k	1	0,0795	0,0135	47,5
Mecanism	SN2	SN2	SN2 + SN1	SN1

Se observă o scădere drastică a vitezei de reacţie prin introducerea primelor două grupe CH_3 la centrul reacţional şi o creştere considerabilă la introducerea celei de a treia grupe CH_3.

Rezultă existenţa a două mecanisme, unul favorizat de prezenţa grupelor CH_3 (SN1) şi celălalt defavorizat de aceasta (SN2).

Dacă la bromurile de metil şi etil s-a observat în totalitate un mecanism SN2, iar la bromura de terţ-butil SN1, dualitatea apare la bromura de izopropil. În acest din urmă caz, se pot modifica atât factorii interni (structurali) cât şi cei externi (din mediul de reacţie) pentru a favoriza unul din cele două mecanisme posibile.

Viteza de reacţie SN este influenţată de:

- structura substratului;

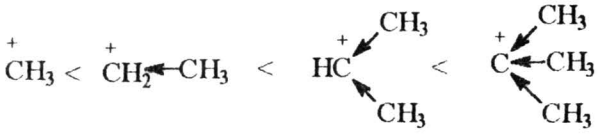
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- structura reactantului;
- natura solventului;
- efecte sterice.

Structura substratului

Pentru ca o reacţie să decurgă după mecanismul SN1 sau SN2, factorul decisiv este stabilitatea carbocationului R^+; cu cât acesta este mai stabil (printr-o substituţie alchilică cu efect inductiv $+I_S$ avansată), cu atât este favorizat mecanismul SN1.

În cazul bromurilor de alchil amintite în tabelul nr.5.3, stabilitatea carbocationilor variază în ordinea:



SN2 SN2 SN1 + SN2 SN1

În cazul bromurii de izopropil, este evident că stabilitatea carbocationului $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$ va trebui influenţată prin factorii externi.

În comparaţie cu natura restului hidrocarbonat, natura halogenului X din substrat este un factor structural cu influenţă mult mai mică.

Structura reactantului nucleofil

Cu cât reactantul $Y:^-$ are o nucleofilicitate mai mare, cu atât va influenţa mai mult viteza reacţiei SN2, prin atacul direct asupra centrului reacţional al substratului.

Astfel, determinările cinetice faţă de reacţia de referinţă a hidrolizei CH_3Br în apă pură la 25°C, conduc la stabilirea unei scale a nucleofilicităţii reactantului:

$$H_2O < CH_3COO^- < Cl^- < Br^- < HO^-$$

Reactivitatea reactantului în SN2 depinde şi de natura solventului. În solvenţi protici, anionii cu volum mic vor fi puternic solvataţi şi vor fi mai puţin reactivi. Dacă nucleofilul este un halogen, scala reactivităţii va fi: $Cl^- < Br^- < I^-$. În solvenţi aprotici scala se inversează: $Cl^- > Br^- > I^-$.

În cazul reacţiilor SN1, viteza de reacţie nu depinde de natura reactantului.

Influenţa solventului

Solvenţii pot modifica viteza de reacţie şi mecanismul SN prin influenţa lor asupra stărilor de tranziţie.

Solvenţii polari accelerează reacţiile SN1 prin efectul de solvatare asupra carbocationilor, mărindu-le stabilitatea. Acest efect trebuie corelat cu stabilitatea carbocationului R^+, ambele acţionând în acelaşi sens.

În schimb solvenţii nepolari vor accelera reacţile SN2, favorizând atacul sincron al reactantului, cu formarea S.T.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

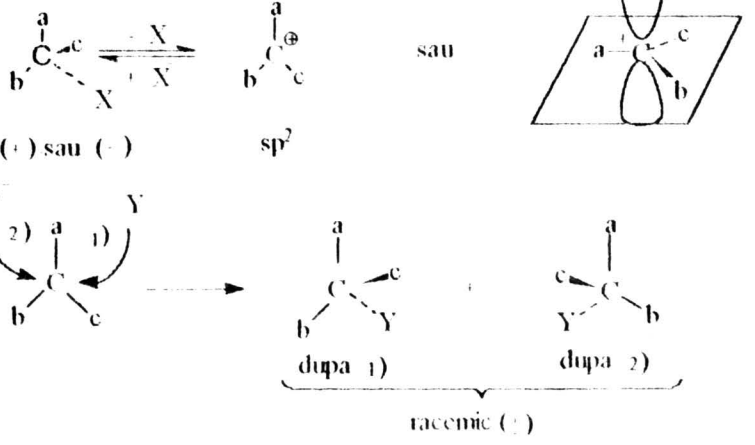
Factori sterici

Stereochimia unei reacții reflectă geometria intermediarilor și a stărilor de tranziție, ținând seama de mecanismul reacției.

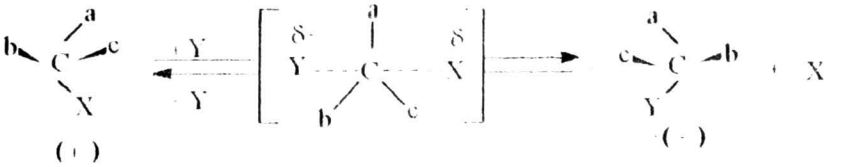
Pentru studii stereochimice se utilizează substrate chirale, optic active, cu atom de carbon asimetric (Cabcd).

Considerând cazul unui derivat halogenat de tipul Cabc-X, se observă următoarele:

- toate reacțiile SN1 decurg cu racemizare. Dacă cationul $^{+}$Cabc cu hibridizare sp^2 este suficient de stabil, nucleofilul îl poate ataca din ambele direcții ale spațiului cu probabilitate egală. Are loc o racemizare:



- toate reacțiile SN2 decurg cu inversia configurației (Walden):



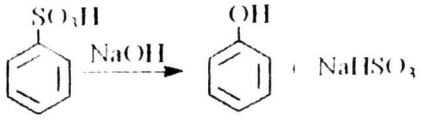
5.2.1.2. Substituția aromatică nucleofilă (SAN)

Este o reacție mai puțin întâlnită la compușii aromatici:

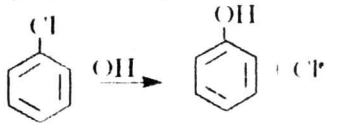
$$Ar\text{-}X + Y:^{-} \rightarrow Ar\text{-}Y + X:^{-}$$

Exemple:

- topirea alcalină a acizilor aril-sulfonici:



- hidroliza alcalină a clorbenzenului:



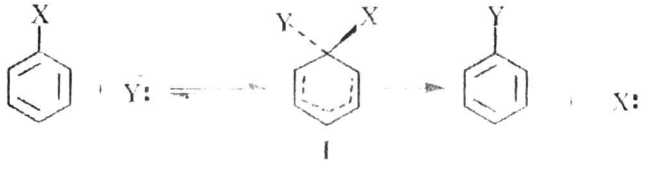
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- **încălzirea sărurilor de diazoniu în apă:**

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N + H_2O \longrightarrow C_6H_5-OH + N_2 + H^+$$

Cum legăturile C-X din compușii aromatici sunt mai puternice decât cele alifatice (datorită hibridizării sp^2), SAN decurge mult mai greu decât substituția electrofilă (SAE).

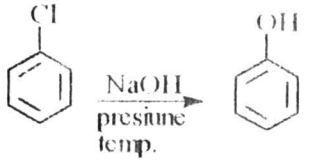
Mecanismul SAN indică o reacție bimoleculară, cu formarea unui intermediar I:



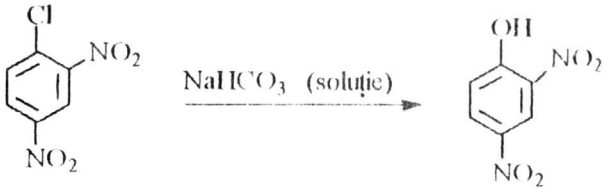
I

Intermediarul I poate fi stabilizat prin substituția în orto și para cu substituenți cu efecte I_s și E_s puternice (NO_2), reacția decurgând mult mai ușor.

Astfel, hidroliza clorbenzenului are loc în condiții energice:



în timp ce 2,4-dinitroclorbenzenul se hidrolizează incomparabil mai ușor.



5.2.2. Substituția electrofilă (SE)

Decurge după schema generală:

$$R\text{-}Z + E^+ \rightarrow \underset{\text{reactant electrofil}}{R\text{-}E} + Z^+$$

Acest tip de reacții se clasifică în substituție electrofilă (SE) la :

- carbon saturat (sp^3)
- carbon aromatic (SAE) } Csp^2
- carbon nesaturat }

5.2.2.1. Reacții de substituție electrofilă la atom de carbon saturat

La compușii saturați, SE este mai puțin întâlnită, în comparație cu compușii aromatici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemple:

- schimbul izotopic hidrogen-deuteriu:

$$R-D + H^+ \rightleftharpoons R-H + D^+$$

- reacţii de decarboxilare:

$$R-COO^- + H^+ \longrightarrow R-H + CO_2$$

- reacţii ale compuşilor organo-magnezieni:

$$R-MgX \xrightarrow{HX} R-H + MgX_2$$
$$R-MgX \xrightarrow{CO_2} R-COOMgX$$
$$R-MgX \xrightarrow{X_2} R-X + MgX_2$$

Ca şi SN, reacţiile SE pot fi mono- sau bimoleculare (SE1, respectiv SE2)

Mecanismul SE1

Decurge prin formarea unor carbanioni intermediari:

$$R-Z \underset{\text{carbanion}}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} R^- + Z^+$$

$$R^- + E^+ \xrightarrow{\text{rapid}} R-E$$

Este favorizat de stabilitatea carboanionilor, ca şi de prezenţa unui agent bazic, capabil de a uşura formarea acestuia:

$$R-Z + \underset{\text{baza}}{B:} \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} R^- + BZ^+$$

$$R^- + E^+ \xrightarrow{\text{rapid}} R-E$$

Dacă centrul reacţional este un atom de carbon asimetric, stereochimia reacţiei depinde în mare măsură de natura solventului. Astfel, în solvenţii protici (care stabilizează carbanionul), se produce racemizarea (ca la SN1).

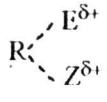
Mecanismul SE2

Dacă s-ar forma o stare de tranziţie ca la SN1 (simetrică) de forma:

$$\overset{\delta+}{E}.....R.....\overset{\delta+}{Z}$$

SE2 la carbon asimetric ar trebui să conducă la inversia Walden a configuraţiei.

În majoritatea cazurilor însă, SE2 la carbon asimetric decurge cu păstrarea configuraţiei (este o reacţie stereospecifică). Acest lucru se explică prin formarea unei S.T. nesimetrice:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2.2.2. Reacţii de substituţie electrofilă la atomul de carbon aromatic (SAE)

Aceste reacţii ale nucleului aromatic sunt cel mai des studiate. Arenele, datorită bazicităţii lor, participă la un mare număr de reacţii SAE.

Exemple:

- reacţii de schimb izotopic:

$$Ar\text{-}H + D^+ \rightarrow Ar\text{-}D + H^+$$

- nitrarea:

$$Ar\text{-}H + NO_2^+ \rightarrow Ar\text{-}NO_2 + H^+$$

- halogenarea:

$$Ar\text{-}H + X^+ \rightarrow Ar\text{-}X + H^+$$

- sulfonarea:

$$Ar\text{-}H + SO_3 \rightarrow Ar\text{-}SO_3^- + H^+$$

- reacţia Friedel-Crafts de alchilare:

$$Ar\text{-}H + R^+ \rightarrow Ar\text{-}R + H^+$$

- reacţia Friedel-Crafts de acilare:

$$Ar\text{-}H + R\text{-}{}^+CO \rightarrow Ar\text{-}CO\text{-}R + H^+$$

- dezalchilarea:

$$Ar\text{-}R + H^+ \rightarrow Ar\text{-}H + R^+$$

- desulfonarea:

$$Ar\text{-}SO_3^- + H^+ \rightarrow Ar\text{-}H + SO_3 \text{ etc.}$$

A. Reactanţi electrofili

În majoritatea cazurilor aceşti reactanţi nu preexistă în mediul de reacţie, ci se formează sub acţiunea unor catalizatori, prin reacţii premergătoare. În urma acestor reacţii pot rezulta două specii reactive: electrofili (E^+) şi purtători electrofili (E-Y).

În tabelul nr. 5.4 sunt exemplificaţi asemenea reactanţi electrofili.

Tabelul nr.5.4. Reactanţi electrofili în SAE

Nr. crt.	Tip de reacţie	Reactant electrofil	Purtător electrofil
1.	Schimb izotopic	H^+ (D^+, T^+)	HA (DA etc.)
2.	Halogenare	X^+	$X-\overset{+}{O}H_2$; $X-X$ $X-X \longrightarrow \overset{\delta+}{X}-X \longrightarrow \overset{\delta-}{M}X_n$; X-A etc.
3.	Nitrare	NO_2^+	NO_2X; NO_2ONO_2; NO_2OH etc.
4.	Sulfonare	SO_3	H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ etc.
5.	Alchilare Friedel-Crafts	R^+	R^+X^-; R—X; $R-X \longrightarrow \overset{\delta+}{R}-X \longrightarrow \overset{\delta-}{M}X_n$ etc.
6.	Acilare Friedel-Crafts	$R\text{-}C^+=O$	RCO^+X^-; R—COX; $RCO-X \longrightarrow \overset{\delta+}{R}CO-X \longrightarrow \overset{\delta-}{M}X_n$ etc.

A = anionul unui acid; X = atom de halogen; M = cation metalic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B. Substratul aromatic

SAE ulterioară va fi orientată în:

- orto şi para dacă pe nucleul aromatic preexistă un substituent de ordinul I, care activează nucleul;
- în meta dacă grupa preexistentă pe nucleu este un substituent de ordinul II care dezactivează nucleul.

În tabelul nr.5.5. sunt trecuţi în revistă câţiva substituenţi şi efectele lor de orientare ulterioară a SAE.

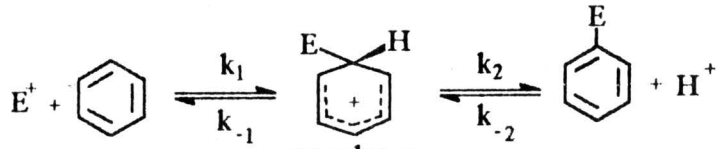
Tabelul nr.5.5 Efecte de orientare în SAE ale substituenţilor din nucleul aromatic

Substituentul		Efect electronic	Efecte asupra:	
			orientării	reactivităţii
Ordinul I	-R (grupe alchil)	$+I_S$	orto, para	activare
	-OH (fenoli) -NH_2 (amine	$-I_s; +E_s$	orto, para	activare
	-O^- (fenoxizi)	$+I_S$; $+E_S$	orto, para	activare puternică
	-X (halogeni)	$-I_S$; $+E_S$	orto, para	dezactivare
Ordinul II	-N^+R_3 (săruri de amoniu)	$-I_S$	meta	dezactivare
	-NO_2 (nitroderivaţi)	$-I_S$; $-E_S$	meta	dezactivare
	-COOH (acizi şi derivaţi) >C=O(compuşi carbonilici)	$-I_s; -E_s$	meta	dezactivare

În concluzie, efectele de orientare şi de dezactivare depind de efectele electronice ale substituenţilor preexistenţi pe nucleul aromatic al substratului.

C. Specii intermediare

Ca şi în cazul SAN, intermediarul (complex σ) conţine un atom de carbon hibridizat sp^3:



complex σ
(ion pentadienilic)

Intermediarii σ, având energie liberă relativ scăzută, sunt suficient de stabili pentru a putea fi puşi în evidenţă ca reactivi specifici sau chiar extraşi din mediul de reacţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În funcție de raportul dintre constantele k_{-1} și k_2, SAE se împarte în două categorii: reversibilă și ireversibilă.

SAE ireversibile

În aceste reacții $k_2 >> k_{-1}$. Exemple:

- Nitrarea

Electrofilul rezultă prin reacția HNO_3 concentrat cu H_2SO_4 concentrat:

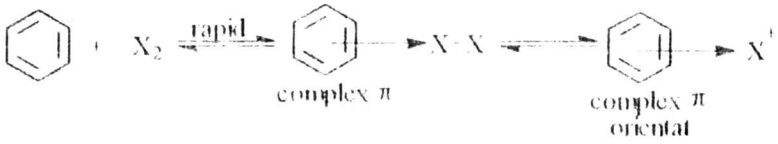
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

(E^+)

Pentru că nitrările sunt ireversibile, electrofilul NO_2^+ poate disloca multe alte grupe din nucleul aromatic. Este și cazul dezalchilării:

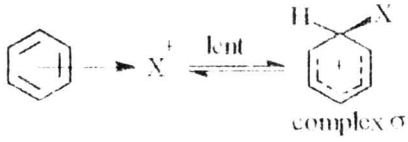
- Halogenarea în absența catalizatorilor

Dacă halogenarea se face cu halogen în mediu de acid acetic sau în solvenți nepolari, etapa rapidă este formarea unor complecși π orientați, de tip donor-acceptor:



X = Br, Cl

Complexul π orientat nu poate conduce la produsul final de reacție decât prin transformarea sa în complex σ, etapă lentă (determinantă de viteză).



De aceea, halogenările cu halogen molecular sunt reacții lente, ireversibile și cu mare specificitate de poziție a substrat.

Reacții SAE reversibile

În acest caz: $k_{-1} > k_2$

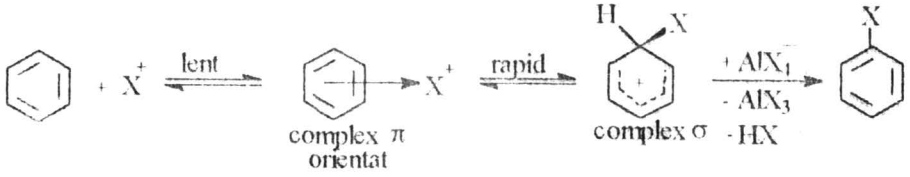
- Halogenarea în prezența catalizatorilor

Electrofilul se formează prin reacția halogenului molecular cu un acid Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, BF_3 etc):

$$X_2 + AlX_3 \rightleftharpoons AlX_4^- X^+$$

Aceste reacții sunt rapide, cu selectivitate mică de substrat și reversibile, deoarece faza determinantă de viteză (lentă) o constituie formarea complecșilor π:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

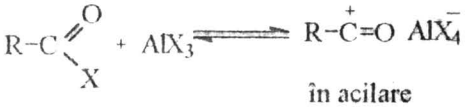


- Reacţia Friedel-Crafts

Este asemănătoare cu halogenarea catalitică.

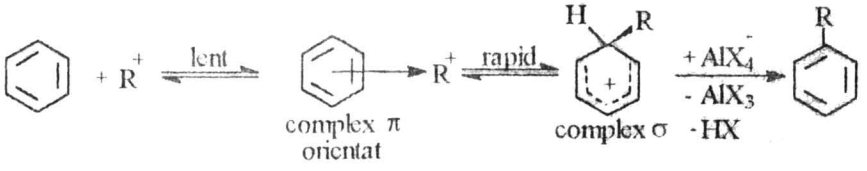
Electrofilul ia naştere şi în acest caz sub influenţa catalizatorilor de tip acizi Lewis:

în alchilare



în acilare

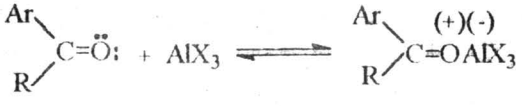
Ca şi în cazul halogenării catalitice, reversibilitatea se datorează formării complecşilor π orientaţi în etapa lentă:



Alchilarea Friedel-Crafts prezintă mai multe particularităţi:

- derivaţii monoalchilaţi sunt mult mai reactivi decât cei nealchilaţi, de aceea din reacţie pot rezulta şi derivaţi polialchilaţi;
- sub influenţa catalizatorilor, alchilările primare pot fi însoţite şi de dezalchilări sau izomerizări la catenele laterale;
- deoarece din reacţie rezultă şi acizi halogenaţi aceştia pot cataliza ei înşişi unele reacţii secundare.

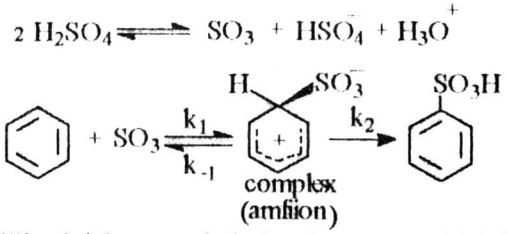
Acilarea Friedel-Crafts se deosebeşte net de alchilare, prin cantitatea de AlX_3 folosită. Astfel în timp ce alchilarea are loc în prezenţa unor cantităţi catalitice de acid Lewis, la acilare este obligatorie utilizarea unor cantităţi cel puţin stoechiometrice de catalizator, deoarece acesta este blocat pe măsură ce din reacţie rezultă aril-cetona respectivă, prin formare de complecşi donor-acceptor cu acidul Lewis:



- Sulfonarea arenelor

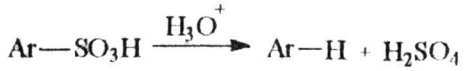
Aceasta este un exemplu clasic de reacţie reversibilă, deoarece în faza lentă, determinantă de viteză, se formează un complex σ amfiionic, care se poate stabiliza fie prin revenire la starea iniţială ($k_{-1} > k_2$) fie prin formarea acidului sulfonic ($k_{-1} < k_2$):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

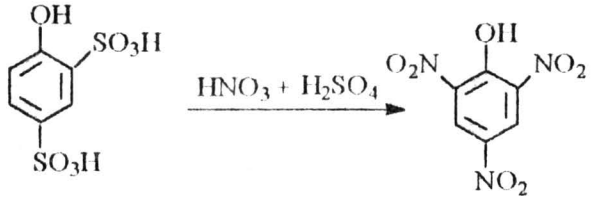


Pentru deplasarea echilibrului în sensul dorit (formarea acidului sulfonic) se poate recurge la ridicarea temperaturii; astfel, de regulă, sulfonările au loc la temperaturi mai mari decât nitrările.

Reversibilitatea reacţiei de sulfonare este demonstrată şi prin desulfonarea care are loc relativ uşor, prin încălzirea acizilor arilsulfonici cu H_2SO_4 diluat:



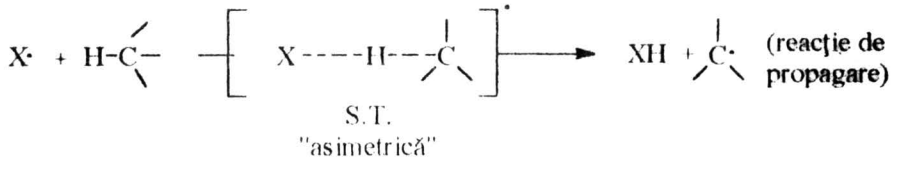
sau prin nitrări:



5.2.3. Substituţia radicalică (SR)

5.2.3.1. Halogenarea directă a alcanilor

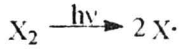
Reacţiile de tipSR sunt caracteristice în special alcanilor şi cicloalcanilor (hidrocarburi saturate) şi decurg printr-o stare de tranziţie „asimetrică":



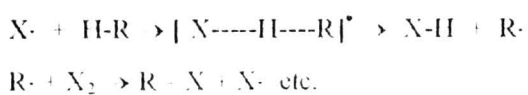
Ca şi celelalte tipuri de reacţii radicalice, S.R. sunt iniţiate termic, fotochimic sau cu ajutorul unor iniţiatori şi comportă trei faze distincte: iniţierea, propagarea şi întreruperea lanţului reacţional.

Un exemplu clasic este halogenarea alcanilor:

Iniţiere:



Propagare:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întreruperea lanțului poate avea loc prin:

- reacții de combinare între radicalii liberi:

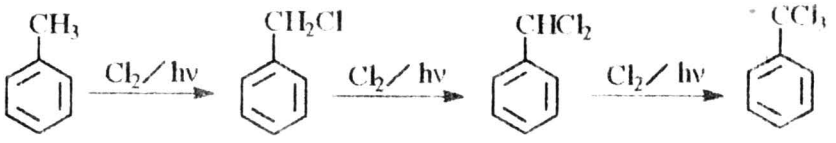
$$R\cdot + X\cdot \rightarrow RX$$

$$X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$$

- reacții de dimerizare:

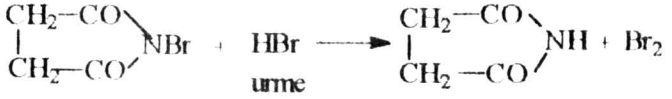
$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R\text{-}R$$

Același mecanism intervine la halogenarea radicalică a alchil-arenelor în catena laterală:



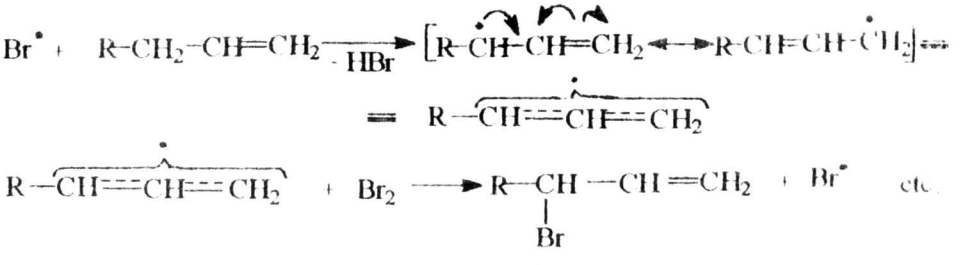
5.2.3.2. Halogenarea alchenelor în poziție alilică

Bromurarea în poziție alilică se face cu N-Br-succinimidă:



Inițiere: $Br_2 \rightleftharpoons 2Br^{\bullet}$

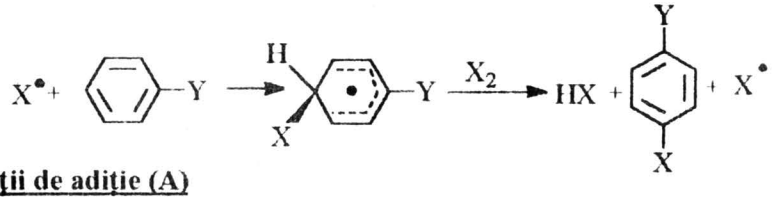
Propagare:



5.2.3.3. Substituție radicalică în sisteme aromatice (SAR)

Asemenea reacții diferă esențial de SAE prin reactivitatea substratului și natura produșilor de reacție. Astfel, SAR nefiind sensibilă la natura substratului nu este influențată de natura substituenților preexistenți în nucleul aromatic. Se formează amestecuri în părți egale din toți cei trei izomeri (orto, meta și para) posibili.

Mecanismul reacției include formarea unui radical liber pentadienilic:



5.3. Reacții de adiție (A)

Adiția heterolitică la legăturile multiple dintr-un substrat are loc în trepte și poate fi electrofilă sau nucleofilă în funcție de specia reactivă care produce atacul primar (deficitară în electroni și respectiv, specie cu electroni neparticipanți).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De asemenea, tipul de adiție la un substrat A–B este condiționat și de natura substratului:

$$XY + A{=}B \rightarrow X\text{-}A\text{-}B\text{-}Y$$

Astfel, în timp ce hidratarea alchenelor este o adiție electrofilă (AE), hidratarea compușilor carbonilici este o adiție nucleofilă (AN).

În general, AE este caracteristică legăturilor multiple C-C, în timp ce AN se întâlnește la legăturile multiple C-heteroatom (O, S, N etc).

5.3.1. Adiția electrofilă (AE)

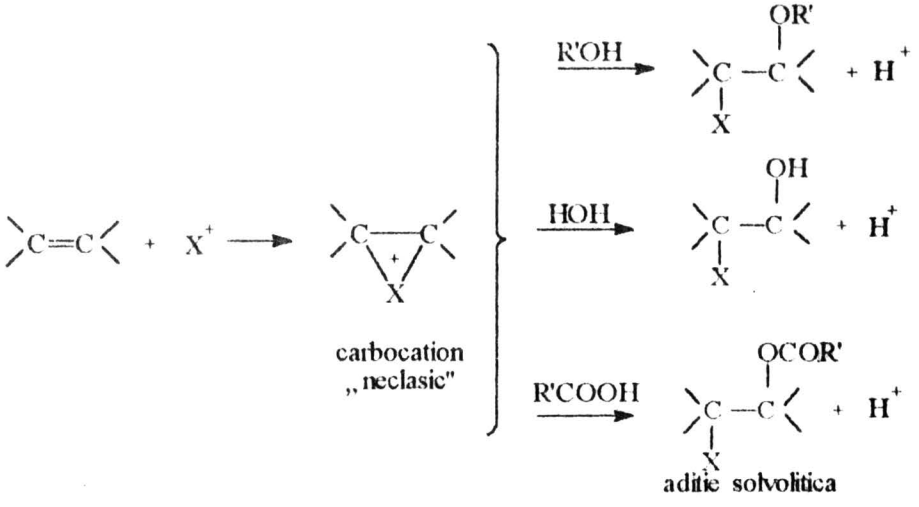
- ***Adiție electrofilă la legături multiple C-C***

Se întâlnesc două tipuri de adiție electrofilă la alchene și alchine:

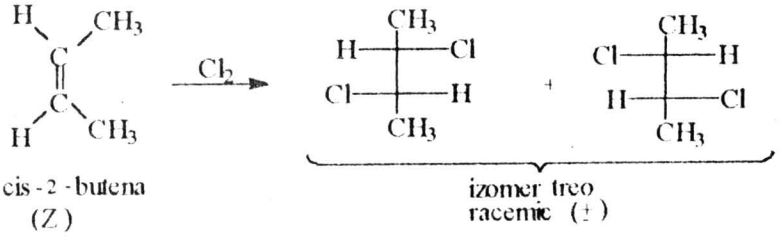
- adiție de molecule neutre (halogeni, NOCl, oxizi de azot etc);
- adiție primară a unui ion H^+ transferat de la un acid HA la alchenă.

*A. **Adiția halogenilor la alchene***

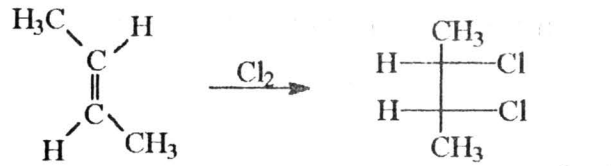
Acest tip de adiție decurge cu formarea unor intermediari – ioni de carbeniu (carbocationi) neclasici, ciclici, puși în evidență prin reacția cu solvenți nucleofili aflați în mediul reacțional (adiție solvolitică):



Existența carbocationilor neclasici este susținută de stereospecificitatea AE la alchene, care este întotdeauna o trans-adiție:



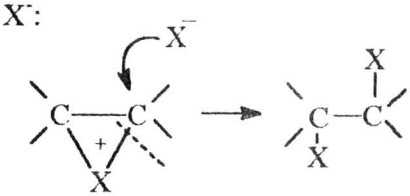
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



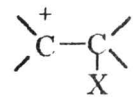
trans-2-butena (E)

izomer eritro, mezoformă

Într-adevăr, carbocationul neclasic, având o structură ciclică, nu se poate stabiliza decât printr-un atac în trans al nucleofilului X^-:



Dacă s-ar admite formarea unui carbocation clasic de forma:

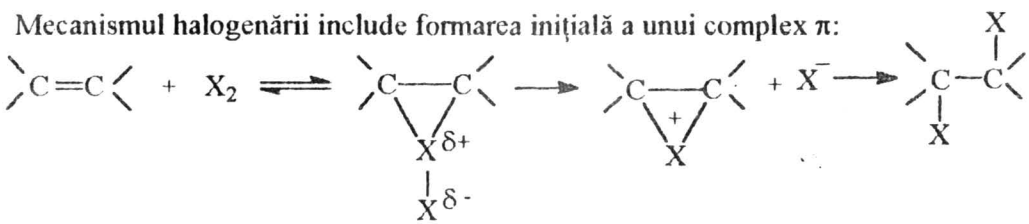


rotirea în jurul legăturii σ C-C fiind practic nelimitată, indiferent de izomerul cis sau trans (Z sau E) al alchenei, s-ar obține un amestec de reacție care conține toți stereoizomerii (eritro și treo).

Mecanism

Stabilitatea ionului de haloniu scade în ordinea: I > Br > Cl, deci în cazul iodurării stereospecificitatea poate crește.

Mecanismul halogenării include formarea inițială a unui complex π:

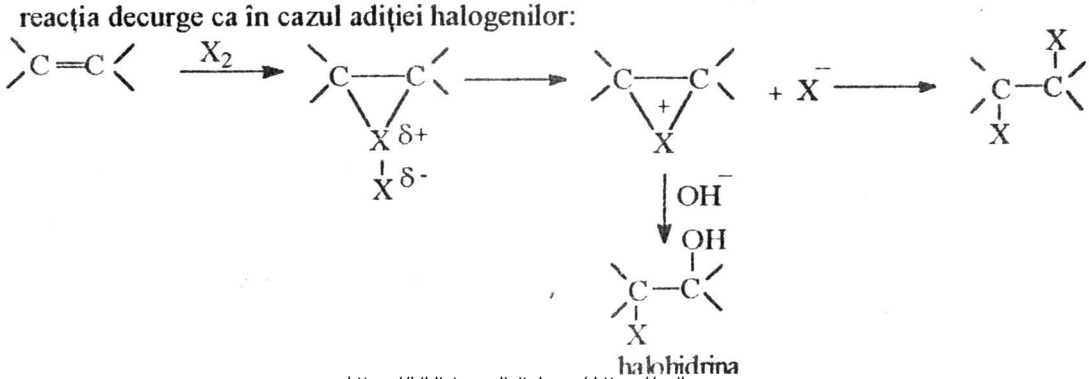


complex π

B. Adiția acizilor hipohalogenoși la alchene

Mecanismul reacției de AE la alchene depinde de reactant:

- dacă se folosește halogen molecular (X_2) în dizolvanți hidroxilici (apă, alcooli, hidroxizi etc.), reacția decurge ca în cazul adiției halogenilor:



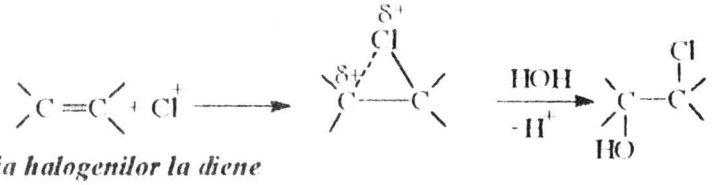
halohidrina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- prin adiție de acid hipohalogenos (HClO) în mediu puternic acid ($HClO_4$), electrofilul Cl^+ rezultă astfel:

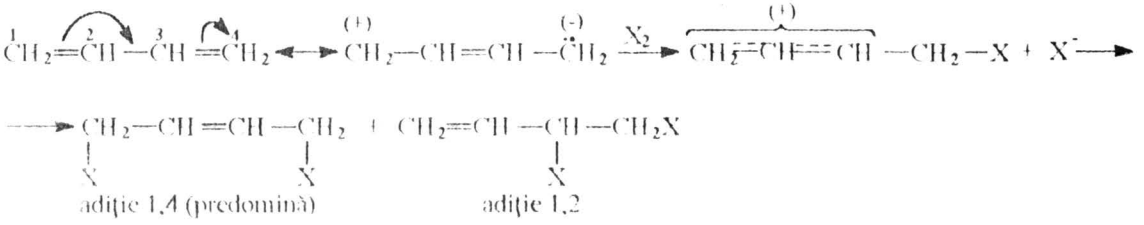
$$HClO + H^+ \rightleftharpoons H_2O + Cl^+$$

iar adiția are loc exclusiv prin intermediul unui ion de haloniu asimetric:



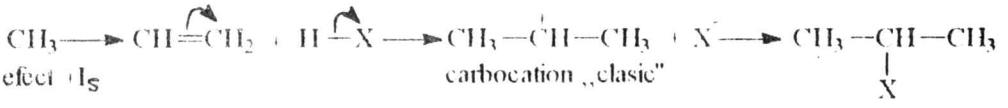
C. Adiția halogenilor la diene

Datorită sistemului de duble legături din dienele conjugate, adiția electrofilă poate avea loc atât în 1,2 cât și în 1,4:



D. Adiția hidracizilor la alchene

Pentru AE a hidracizilor la alchene, Markovnikov a stabilit o regulă empirică, explicată ulterior prin efectele electronice ale substituenților la dubla legătură:

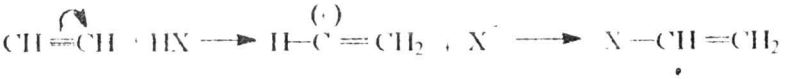


AE a hidracizilor la alchene nefiind stereospecifică, aceasta confirmă formarea intermediarului – carbocation „clasic".

O adiție anti-Markovnikov poate avea loc sub influența unui substituent puternic atrăgător de electroni:

E. Adiția hidracizilor la alchine

Reacția decurge nestereospecific, printr-un intermediar carbocation vinilic:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

F. Adiția hidracizilor la diene

Ca și halogenii, hidracizii se adiționează la dienele conjugate în 1,2 și 1,4:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HX \rightarrow \underset{\text{1,2 (predomină)}}{CH_3{-}CH(X){-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{1,4}}{XCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3}$$

G. Hidratarea alchenelor

Adiția apei la alchene are loc numai în prezența unor catalizatori acizi:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

$$H_3O^+ + \diagup C{=}C \diagdown \xrightarrow{\text{lent}} \diagup \overset{+}{C}{-}CH \diagdown + H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} \diagup \underset{OH}{C{-}CH} \diagdown + H^+$$

5.3.2. Adiția nucleofilă (AN)

5.3.2.1. Adiții nucleofile la compuși carbonilici

Asemenea adiții sunt urmate uneori de eliminări:

Adiția primară are loc la atomul de carbon din substrat:

$$\diagup C{=}O: + HY \longrightarrow \diagup \underset{Y}{C}{-}\ddot{O}:^- \xrightarrow{H^+} \diagup \underset{Y}{C}{-}OH$$

$$\diagup C{=}O + H^+Y^- \xrightarrow{AN} Y{-}\underset{|}{C}{-}OH \xrightarrow[\text{eliminare}]{H^+} \overset{+}{Y}{=}C \diagdown + H_2O$$

(E)

Reactanții nucleofili pot fi: apa ($Y=OH^-$); aminele ($Y=NH_2^-$), alcoolii ($Y=RO^-$); acizii halogenați (Y=halogen); acidul cianhidric ($Y=CN^-$) etc.

Aceste adiții pot fi monomoleculare (AN1) sau bimoleculare (AN2), mecanismul fiind determinat de natura catalizatorilor (se pot compara cu SN1 și SN2).

Astfel în timp ce AN1 sunt favorizate de catalizatori acizi, AN2 sunt catalizate de baze.

Reactivitatea legăturii >C=O depinde (ca și în cazul legăturii >C=C<) atât de efectele electronice ale substituenților din substrat, cât și de efectele sterice.

Datorită hibridizării sp^2, gruparea >C=O conduce la adiții nestereospecifice.

5.3.2.2. Adiții nucleofile la alchene

Prin natura lor ,alchenele reacționează foarte greu cu reactanții nucleofili și numai dacă dubla legătură este activată de prezența unui substituent puternic atrăgător de electroni, ca în cazul cetonelor α,β-nesaturate. Reacția poate fi privită ca o adiție 1,4:

$$CH_2{=}CH{-}\underset{R}{C}{=}O + HX \longrightarrow \underset{\text{enol (instabil)}}{X{-}CH_2{-}CH{=}\underset{R}{C}{-}OH} \rightleftharpoons X{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{R}{C}{=}O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

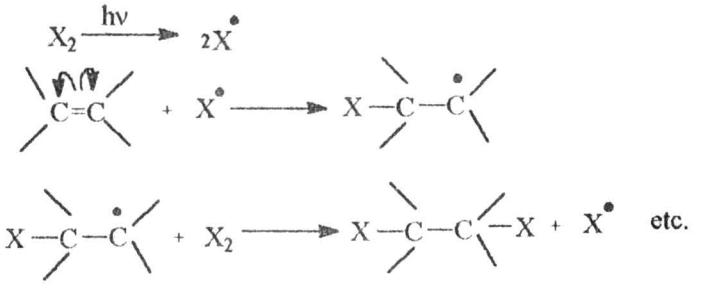
5.3.3. Adiţia radicalică (AR)

Reacţiile AR se întâlnesc atât la alchene, cât şi la arene.

5.3.3.1. AR la alchene

Adiţia halogenilor

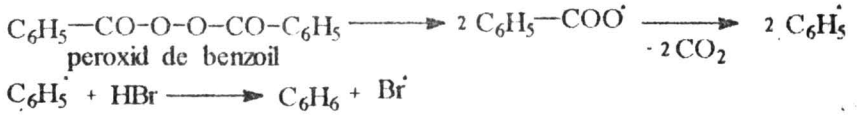
Ca toate reacţiile homolitice şi AR are loc termic, fotochimic sau în prezenţa unor iniţiatori radicalici:



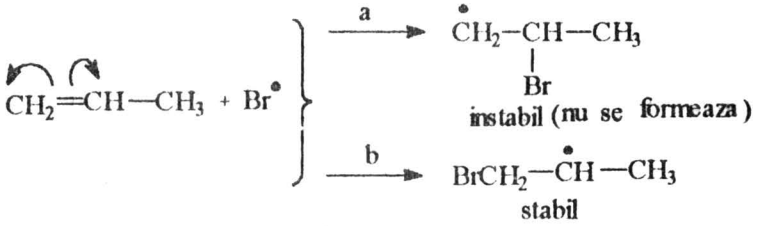
Este o reacţie mai puţin stereospecifică decât adiţia electrofilă, deoarece decurge la temperaturi ridicate.

Adiţia anti-Markovnikov

S-a observat că în cazul adiţiei HBr la propenă, în prezenţa unor iniţiatori peroxidici, nu se mai respectă regula empirică a lui Markovnikov (Kharasch şi Mayo):



Teoretic se pot forma doi radicali liberi intermediari: primar (calea a) şi secundar (calea b).

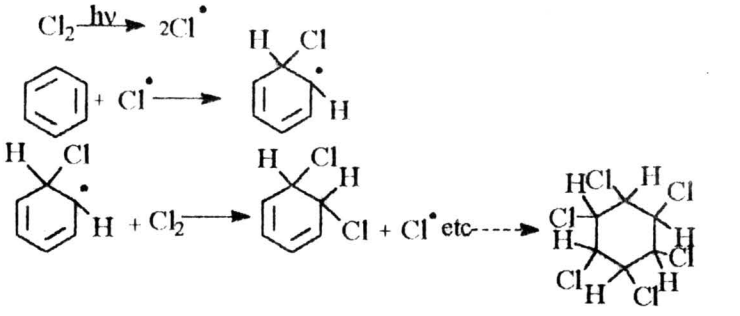


Adiţia anti-Markovnikov vine în sprijinul formării radicalului liber secundar, stabil (calea b):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3.3.2. AR la arene

Benzenul se poate clorura sau bromura în condiţii homolitice:



hexaclorciclohexan
(HCH)

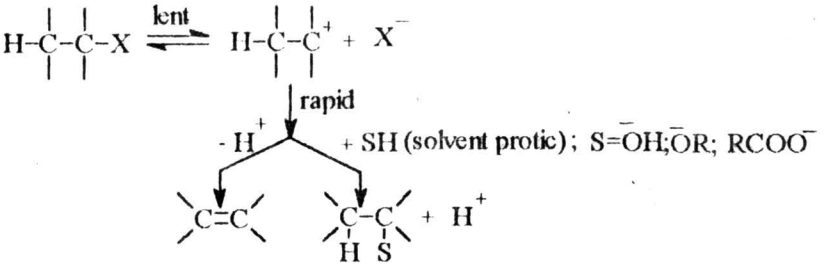
5.4. Reacţii de eliminare (E)

Ca şi substituţia nucleofilă, eliminarea poate avea două tipuri de mecanisme:

- monomolecular (E1) şi
- bimolecular (E2).

5.4.1. Mecanismul reacţiilor E1

La fel ca în cazul SN1, etapa determinantă de viteză este formarea unui intermediar carbocationic. Astfel, la eliminarea unui hidracid dintr-un derivat halogenat, stabilitatea acestui carbocation va determina mecanismul E1, demonstrat prin substituţie solvolitică:



E_1 substituţie solvolitică (SN1)

Având acelaşi intermediar carbocationic, rezultă că E1 şi SN1 sunt reacţii concurente, astfel încât viteza globală a reacţiei se deduce din relaţia:

$$vit = k_1[RX], \quad \text{în care: } k_1 = k_{E1} + K_{SN1}$$

Factorii care influenţează mecanismul E1

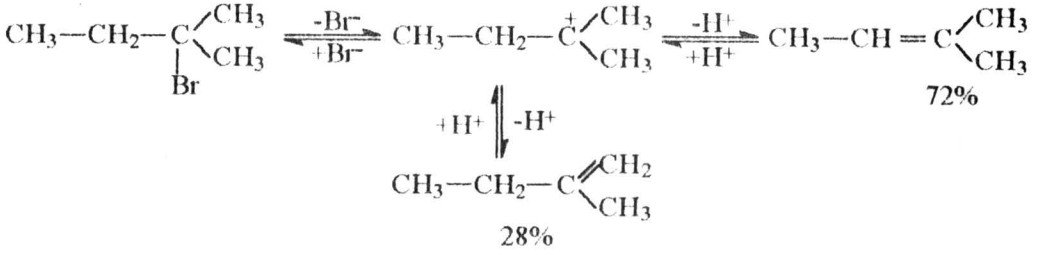
1) Natura substratului

Ca şi în cazul SN1, cu cât carbocationul intermediar va fi mai stabil, cu atât viteza de reacţie E1 va fi mai mare. Scala stabilităţii acestor carbocationi va fi:

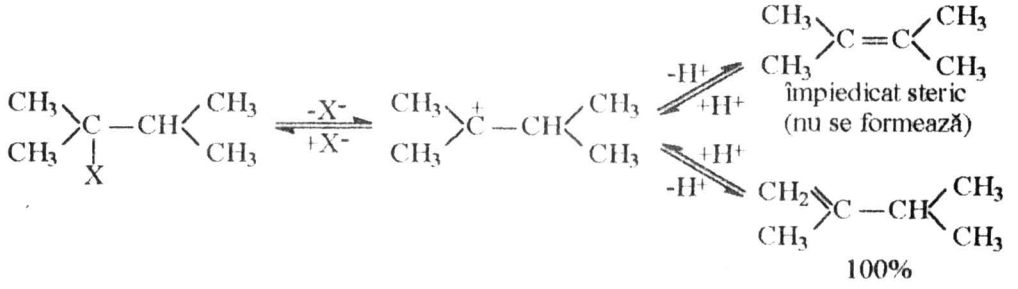
$$\text{C}^+ \text{ (tertiar)} > \text{C}^+ \text{ (secundar)} > \text{C}^+ \text{ (primar)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La eliminare de apă şi hidracid se respectă regula empirică a lui Zaiţev (protonul este expulzat de la atomul de carbon vecin cel mai substituit):



Uneori, factorii sterici pot guverna stabilitatea alchenei obţinute, eliminarea având loc anti-Zaiţev:



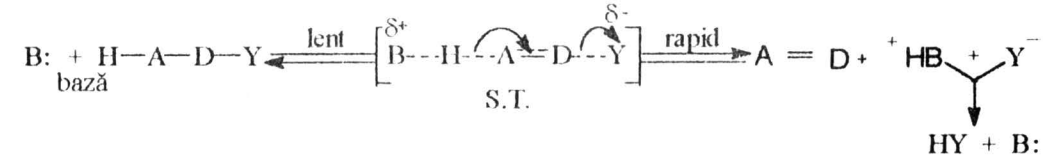
2) Natura solventului

Ca şi în cazul SN1, dizolvantul poate influenţa mersul reacţiei prin solvatarea carbocationului intermediar, care îi măreşte stabilitatea. Între gruparea (anionul) eliminată şi anionul solventului intervine o concurenţă. Cu cât solventul este mai puţin bazic (mai puţin nucleofil) decât anionul eliminat, cu atât protonul va fi mai uşor acceptat de către acest anion, predominând E1 cu formarea alchenei.

Din contră, un solvent puternic nucleofil (cu bazicitate ridicată, mai mare decât cea a anionului eliminat) va mări viteza reacţiei concurente SN1 (substituţia solvolitică).

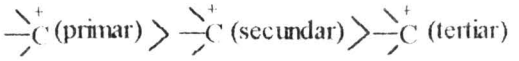
5.4.2. Mecanismul reacţiilor E2

Eliminarea E2 este un proces sincron, etapa determinantă de viteză fiind formarea stării de tranziţie:



Mecanismul E2 este întâlnit în mediu bazic, în special în β-eliminări. Deoarece baza B: are şi afinitate pentru carbocationi, E2 va fi însoţită de SN2.

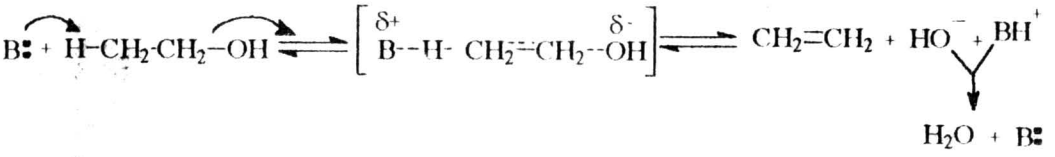
Factorii care influenţează mecanismul E2 sunt asemănători cu cei întâlniţi la SN2. Viteza reacţiei E2 variază după o scală inversă a stabilităţii carbocationilor substratului în comparaţie cu mecanismul E1:



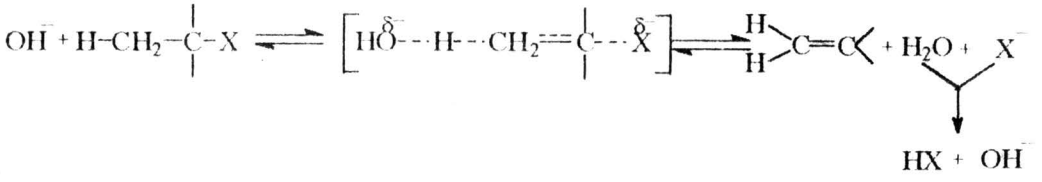
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemple

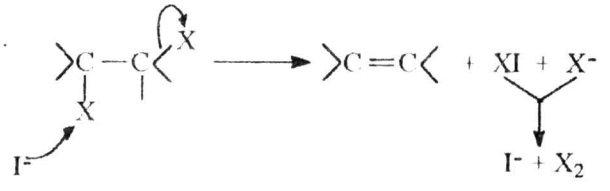
-Deshidratarea alcoolilor primari:



-Eliminare de hidracid:



-Eliminare de halogen (în trans):



Considerații generale asupra mecanismelor E1 și E2

Spre deosebire de reacțiile E1, care sunt nestereospecifice, reacțiile E2, decurgând pe calea trans-eliminării, sunt stereospecifice. Trans-eliminarea este favorizată, deoarece corespunde unei energii minime a stării de tranziție.

- Într-o β-eliminare, raportul dintre reacțiile de tip SN și E poate fi înclinat spre formarea produșilor de eliminare, în funcție de natura substratului și de condițiile de lucru (solvent, catalizator, temperatură etc.).

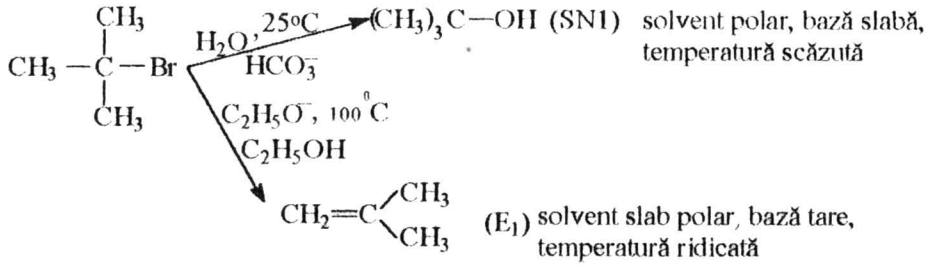
- Tipul de mecanism este hotărâtor. Astfel, în E2 rezultă proporția cea mai mare de alchenă, iar în E1 – cea mai mică.

- Pentru a favoriza mecanismul E2 față de SN2, se va lucra în solvenți cu polaritate scăzută (care nu pot stabiliza carbocationii prin solvatare) și în prezența unor baze puternice (care determină atacul sincron al substratului).

- Energia de activare a E2 este mai mare decât pentru SN2. Deci, creșterea temperaturii duce la creșterea ponderii reacției E2. Astfel, bromura de terț-butil va reacționa după mecanisme diferite, în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

funcţie de condiţii:

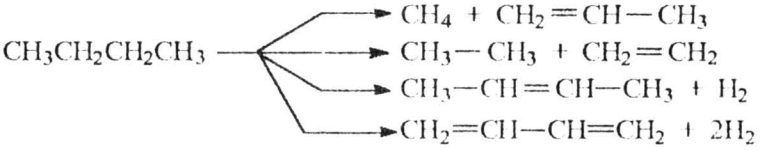


5.4.3. Reacţii de eliminare radicalică (ER)

Un exemplu de asemenea reacţie este cracarea termică a alcanilor la 600 – 800°C, în absenţa oxigenului.

Amestecurile de produşi de reacţie sunt cu atât mai complexe, cu cât alcanii au catene mai lungi şi mai ramificate. De aceea, nu se cunosc cu exactitate decât produşii de cracare ai hidrocarburilor simple.

Astfel, *n*-butanul conduce la un amestec de produşi de cracare, formaţi atât prin dehidrogenări cât şi prin ruperea legăturilor C – C:



Mecanismul reacţiei de rupere a legăturilor C – C indică formarea radicalului liber $\dot{C}H_3$, care iniţiază lanţul reacţiilor, propagat prin radicali liberi secundari:

$$\dot{C}H_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-R \longrightarrow CH_4 + CH_3-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_2-R$$

Radicalul liber secundar suferă o rupere în poziţia β:

$$CH_3-\dot{C}H-\overset{\alpha}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-R \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + R-CH_2-\dot{C}H_2$$

În radicalul liber $R-CH_2-\dot{C}H_2$ continuă ruperile de legături în β.

5.5. Reacţii de transpoziţie

Transpoziţiile moleculare sunt reacţii care nu respectă principiul schimbului minim al structurii.

Transpoziţiile însoţesc adesea reacţiile de substituţie, adiţie sau eliminare şi sunt în bună măsură responsabile de izomerizările care au loc în cursul acestor reacţii.

Clasificarea lor se face după natura substratului:

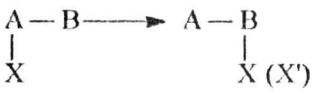
- transpoziţii prin migrări 1,2 în sisteme saturate;
- transpoziţii în sisteme nesaturate;
- transpoziţii în sisteme aromatice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca şi celelalte tipuri de reacţii, transpoziţiile pot avea mecanism homolitic sau heterolitic.

5.5.1. Transpoziţii prin migrări 1,2 în sisteme saturate

Schema cea mai generală a unor asemenea transformări este următoarea:



X = H, halogen, grupă cu O, S, N etc.

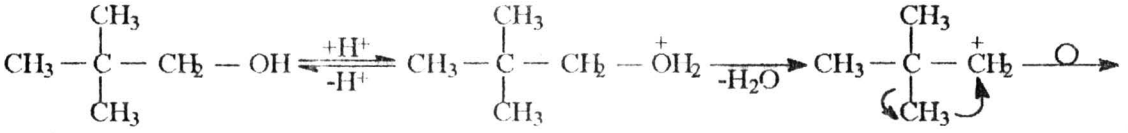
Grupa X se poate deplasa de la A la B (transpoziţie fără substituţie) sau poate fi înlocuită cu o altă grupă (X') existentă în mediu (substituţie cu transpoziţie).

5.5.1.1. Transpoziţii în sisteme cationice (nucleofile)

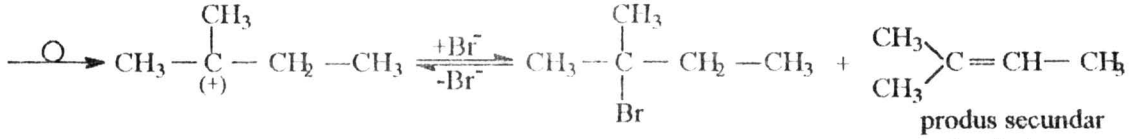
În aceste transpoziţii, catalizate de acizi, grupa care migrează este un anion.

A. Transpoziţia Wagner – Meerwein

Este întâlnită la alcoolii primari, cu catenă ramificată, în prezenţa hidracizilor (HBr, HCl):



alcool neopentilic

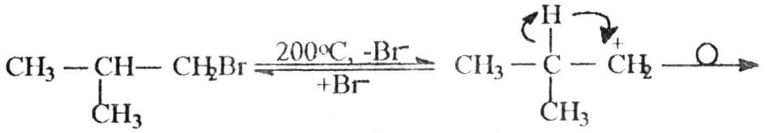


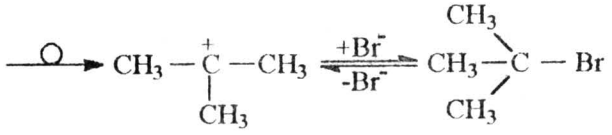
substituţie cu transpoziţie

produs secundar de eliminare

B. Transpoziţii cu migrarea ionului de hidrură

Un astfel de exemplu este izomerizarea termică a compuşilor halogenaţi, cu catenă ramificată:



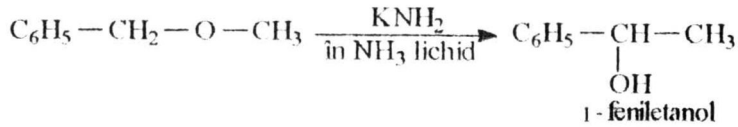


5.5.1.2. Transpoziţii în sisteme anionice (electrofile)

În aceste transpoziţii, grupa care migrează este un cation.

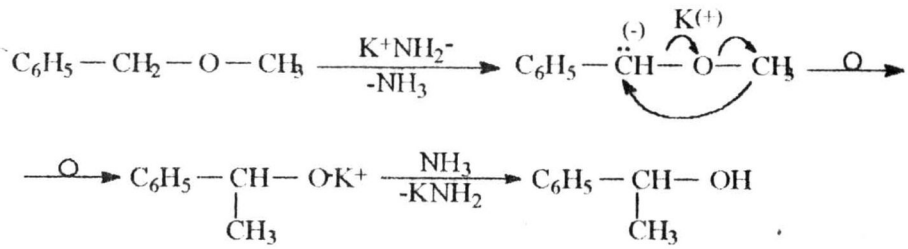
Astfel, transpoziţia Wittig are loc la benzil-metileter în prezenţa amidurilor alcaline în NH_3 lichid:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



1 - feniletanol

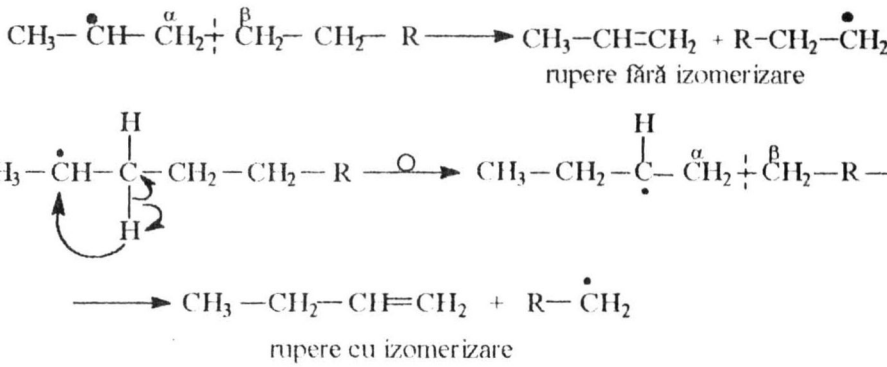
Mecanism:



5.5.1.3. Transpoziţii radicalice

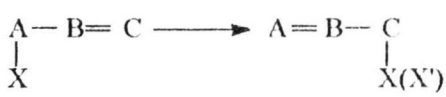
Asemenea transpoziţii au loc în cursul cracării termice a alcanilor cu lanţuri lungi (5.4.3).

Ca intermediari în aceste reacţii se formează radicali liberi secundari, care pot suferi transpoziţii cu migrarea radicalului liber $H^{\bullet}$. Rezultatul este izomerizarea:



5.5.2. Transpoziţii în sisteme nesaturate

Schema generală:

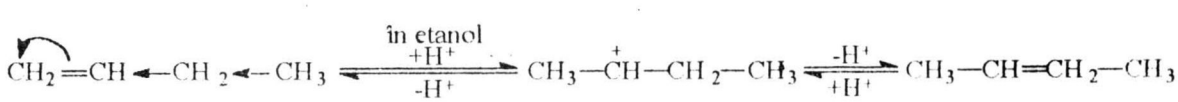


A, B, C = atomi de C sau N; A şi C = atomi de O sau S.

5.5.2.1. Transpoziţii în sisteme cationice (nucleofile)

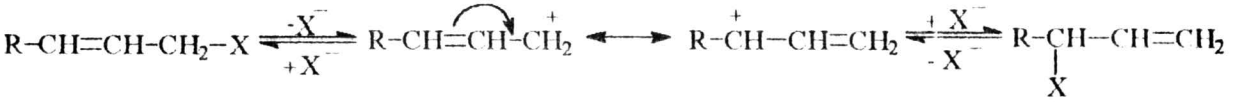
A. Prototropia

Acest tip de izomerizare cu migrarea ionului H^+ se întâlneşte la alchene, în cataliză acidă:



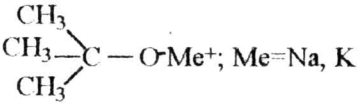
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B. Transpoziția alilică însoțește reacția SN1:

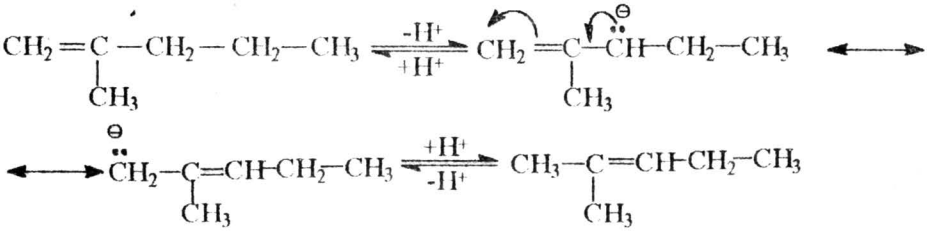


5.5.2.2. Transpoziții în sisteme anionice (electrofile)

Asemenea transpoziții se întâlnesc la izomerizarea alchenelor în prezența unor baze foarte tari,

cum ar fi terț-butoxizii alcalini de forma: 

De exemplu, transpoziții care interesează poziția alilică a unor alchene:

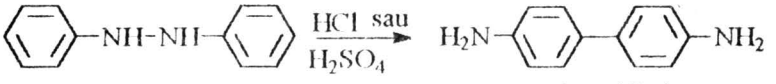


5.5.3. Transpoziții în sisteme aromatice

Aceste transpoziții au loc din catena laterală în nucleul aromatic, pot fi intra- și intermoleculare, electrofile sau nucleofile. Majoritatea au loc în poziția para și numai când aceasta este blocată se pot produce și în orto.

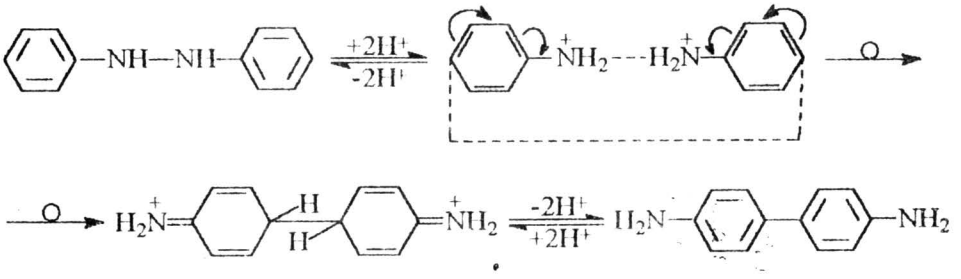
5.5.3.1. Transpoziții intramoleculare

Un asemenea exemplu îl constituie transpoziția benzidinică:



hidrazobenzen — benzidină

Mecanismul este electrofil:

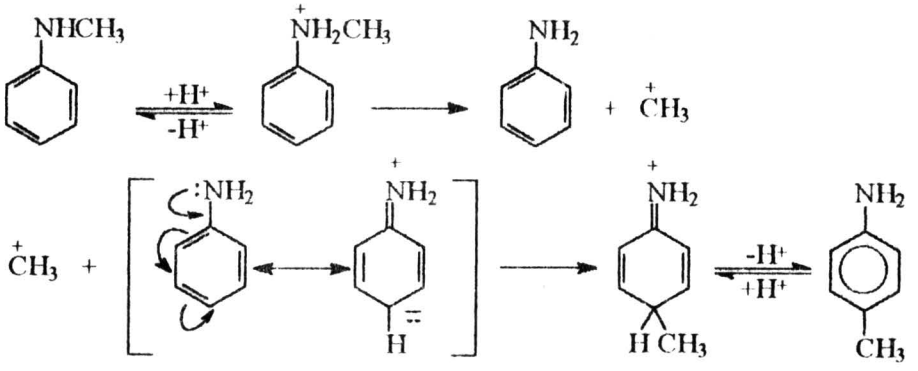


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.5.3.2. Transpoziţii intermoleculare

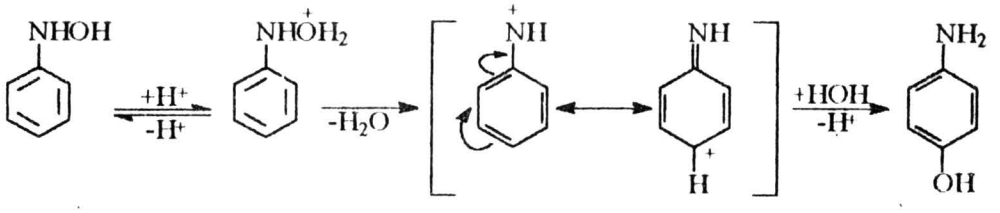
A. Transpoziţii electrofile

Un exemplu este transpoziţia aminelor aromatice *N*-alchilate, în cataliză acidă, la 300-500°C:



B. Transpoziţii nucleofile

Sunt mai puţin întâlnite decât transpoziţiile electrofile. Un asemenea caz este transpoziţia în cataliză acidă a aril-hidroxilaminelor:



5.6. Reacţii pericliclice

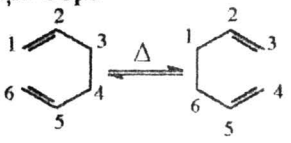
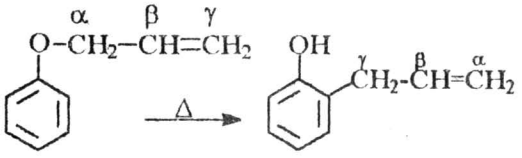
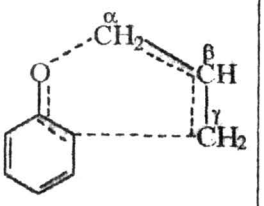
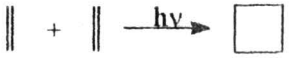
Reacţiile pericliclice (cunoscute şi sub numele de reacţii "fără mecanism") sunt reacţii de reorganizare a moleculelor compuşilor nesaturaţi, care implică o redistribuire sincronă a legăturilor π şi σ iniţiale între diverşi centri moleculari, sau între molecule care iau parte la reacţie. Grupele funcţionale grefate pe scheletul hidrocarbonat nu suferă modificări.

O reacţie care implică ruperea şi formarea de mai multe legături printr-o stare de tranziţie fără a trece printr-un intermediar, se numeşte reacţie concertată.

În tabelul nr. 5.6 sunt exemplificate câteva reacţii de acest tip.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr. 5.6. Reacţii pericliclice ale compuşilor nesaturaţi

Nr. crt.	Tipuri de reacţii, exemple	Condiţii	Stări de tranziţie (S.T.)
1.	Izomerizări de valenţă (intramoleculare) a) Transpoziţia Cope 	termic	
	b) Transpoziţia Claisen 	termic	
2.	Cicloadiţii (intermoleculare) a) Cicloadiţii 2 + 2 	fotochimic	
	b) Cicloadiţii 2 + 4 Sinteza dien (Diels-Alder) 	termic	

Atât reacţiile termice cât şi cele fotochimice, deşi decurg printr-o S.T., prezintă atât caracteristicile reacţiilor homolitice cât şi cele ale reacţiilor heterolitice, neîncadrându-se practic în nici una dintre aceste categorii.

Reacţiile pericliclice au trăsături distinctive:

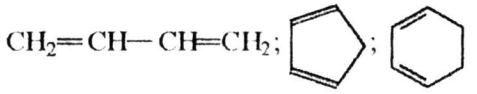
- au loc în absenţa iniţiatorilor întâlniţi la reacţiile homolitice;
- viteza de reacţie este influenţată de polaritatea substituenţilor din moleculele reactanţilor (mai ales la sinteza dien);
- decurg la fel de uşor în fază gazoasă sau condensată şi nu sunt influenţate de catalizatorii acizi sau bazici;
- nu sunt influenţate de polaritatea solventului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

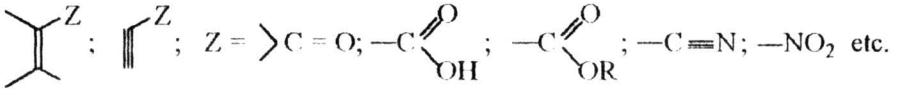
Sinteza dien (Diels-Alder)

La aceste reacţii, în urma cărora se produc închideri de cicluri, participă doi reactanţi:

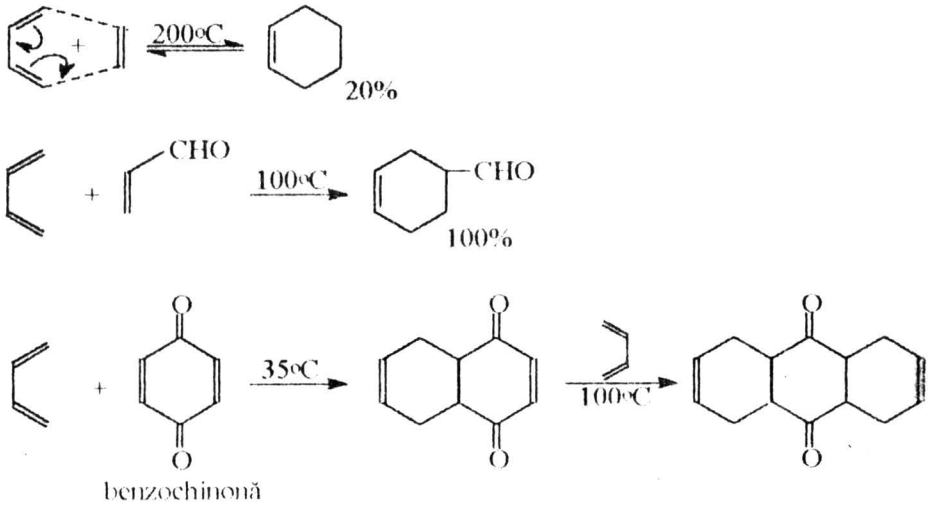
- o 1,3-dienă aciclică sau ciclică:



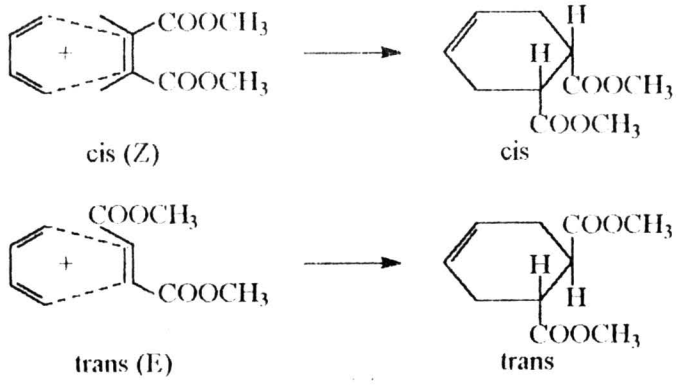
- o dienofilă (filodienă), care poate fi o alchenă sau o alchină, de regulă activate cu un substituent Z puternic atrăgător de electroni:



Sinteza dien este o adiţie concertată 1,4 a filodienei la dienă. Viteza de reacţie creşte sub influenţa unor substituenţi atrăgători de electroni din dienofilă:



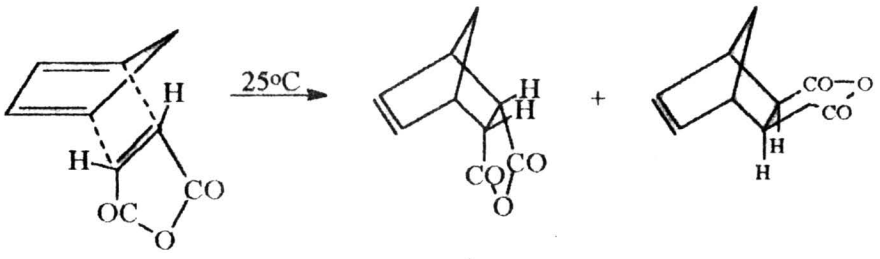
Adiţia are loc în cis-1,4 la dienă, în produsul de reacţie conservându-se configuraţiile reactanţilor:



Produşii sintezei dien se numesc aducţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă diena este ciclică, sunt posibili doi stereoizomeri ai aductului, dintre care cel cu configurație endo (dubla legătură și substituentul provenit din dienofilă se află la distanță minimă) se obține în exces față de izomerul exo:



endo (mult) exo (puțin)

Reacția dien devine reversibilă dacă aductul este încălzit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. HIDROCARBURI SATURATE

Hidrocarburile saturate sunt compuşi organici care conţin în moleculă numai atomi de carbon şi hidrogen legaţi prin legături simple de tipul C-C şi C-H; ele se numesc saturate pentru că au un conţinut maxim de atomi de hidrogen.

După forma catenei hidrocarburile saturate se împart în:

- hidrocarburi saturate aciclice: - alcani, parafine (cu catenă liniară)
  -izoalcani, izoparafine (cu catenă ramificată)
- hidrocarburi saturate ciclice, cicloalcani sau cicloparafine.

6.1. Alcani

Hidrocarburile saturate aciclice cu catenă liniară sau ramificată au formula generală: C_nH_{2n+2}

6.1.1. Nomenclatura

Primii patru termeni ai alcanilor sunt denumiţi:

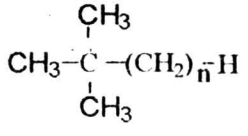
CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

metan etan propan butan

Ceilalţi termeni au denumirea derivată de la numele grecesc al numărului corespunzător de atomi de carbon la care se adaugă sufixul „an", de exemplu:

C_5H_{42}	pentan	$C_{21}H_{44}$	henicosan
C_6H_{14}	hexan	$C_{22}H_{46}$	docosan
C_7H_{16}	heptan	----------	
C_8H_{18}	octan	$C_{30}H_{62}$	triacontan
C_9H_{20}	nonan	----------	
$C_{10}H_{22}$	decan	$C_{40}H_{82}$	tetracontan
$C_{11}H_{24}$	undecan	----------	
$C_{12}H_{26}$	dodecan	$C_{60}H_{122}$	hexacontan
----------		----------	
$C_{20}H_{42}$	eicosan (icosan)	$C_{100}H_{202}$	hectan

Se observă că fiecare termen al seriei de alcani se deosebeşte de vecinii săi imediaţi, printr-o grupă metilen $-CH_2-$. O astfel de serie se numeşte serie omoloagă, iar termenii seriei sunt omologi unul în raport cu ceilalţi, deoarece au proprietăţi asemănătoare şi aceeaşi caracteristică structurală, de exemplu seria omoloagă a metanului este $H_3C-(CH_2)_n-H$, iar seria omoloagă a izobutanului este:

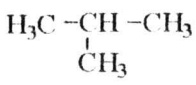


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alcanii cu catenă lineară (neramificată) se numesc „normali" şi se adaugă prefixul „n" pentru a-i denumi:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 n-butan

Pentru hidrocarburile ramificate, izomere cu cele normale se foloseşte aceeaşi denumire însă se adaugă prefixul „izo" sau „i":

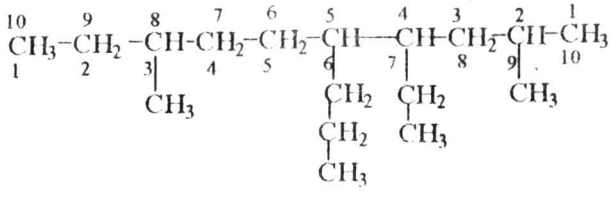


izobutan

Pentru hidrocarburi cu număr mai mare de atomi de carbon apar mai mulţi izomeri şi din acest motiv s-a introdus un mod unic de nomenclatură cunoscut sub numele de sistemul IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Pentru a denumi corect o hidrocarbură ramificată conform acestui sistem se procedează astfel:

- se identifică catena lineară având numărul maxim de atomi de carbon, pe care se fixează ceilalţi radicali,
- se precizează printr-un număr poziţia atomilor de carbon de care se leagă diverşi radicali: numerotarea poziţiilor substituenţilor se face începând de la acel capăt al catenei lineare pentru care suma indicilor de poziţie a radicalilor să fie cea mai mică;
- dacă un radical este prezent de mai multe ori în moleculă se folosesc prefixele: di, tri, tetra, penta sau bis, tris, tetrakis etc;
- dacă sunt prezenţi radicali diferiţi în moleculă, ordinea denumirii lor este cea a complexităţii sau ordinea alfabetică:

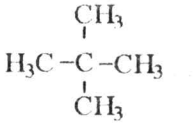


2,8-dimetil-4etil-5-n-propildecan sau

3,9-dimetil-7-etil-6-n-propildecan

Dintre cele două denumiri prima este corectă, suma indicilor atomilor de carbon substituiţi fiind mai mică (2+8+4+5=19) decât în al doilea caz (3+9+7+6=25)

Pentru unele hidrocarburi se folosesc în mod curent denumiri mai vechi:



neopentan (2,2-dimetilpropan sau tetrametilmetan)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Radicalii alchil monovalenți care provin de la aceste hidrocarburi prin eliminarea unui atom de hidrogen își formează denumirea schimbând terminația „an" a alcanului cu sufixul „il":

CH_3-CH_3, CH_3-CH_2- ; CH_4, CH_3-

etan etil metan metil

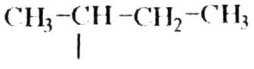
Pentru radicalul provenit de la pentan se utilizează și denumirea „amil":

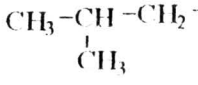
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-

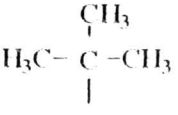
pentan pentil sau amil

Când este necesar se menționează și natura atomului de carbon (primar, secundar, terțiar) de la care a fost îndepărtat (formal) atomul de hidrogen:

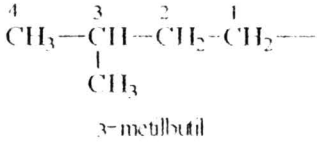
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2- n-butil (primar)


sec-butil

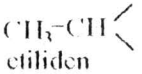

izobutil


terț-butil

Pentru radicalii ramificați numerotarea atomilor de carbon începe de la atomul de carbon de la care a fost eliminat (formal) un atom de hidrogen:


3-metilbutil

Dacă într-o hidrocarbură se elimină doi atomi de hidrogen se obțin radicali alchil bivalenți. Dacă eliminarea se face de la același atom de carbon denumirea radicalalui se face prin înlocuirea terminației „an" de la alcan cu sufixul „iliden"; dacă eliminarea celor doi atomi de hidrogen se face de la doi atomi de carbon diferiți terminația „an" se înlocuiește cu sufixul „ilen":

CH_3-CH_3  -CH_2-CH_2-

etan etiliden etilen

6.1.2. Structura alcanilor

În molecula alcanilor toți atomii de carbon prezintă câte patru orbitali hibrizi sp^3, orientați în spațiu spre vârfurile unui tetraedru regulat. Axele acestor orbitali au între ele un unghi de 109°28'.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metanul este format dintr-un singur atom de carbon hibridizat sp^3 unit cu patru atomi de hidrogen prin legături covalente C-H. Legăturile se formează prin întrepătrunderea câte unui orbital hibrid sp^3 de la atomul de carbon cu câte un orbital s de la atomul de hidrogen: $C_{(sp^3)}$-$H_{(s)}$

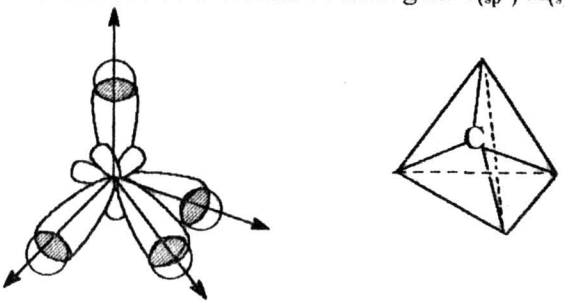
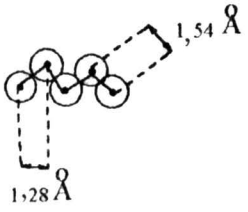


Fig.nr.6.1. Modele spaţiale ale moleculei de metan

Reprezentarea lineară a catenei formate din atomi de carbon este convenţională. În realitate, aşa cum reiese prin analiza prin difracţie cu raze X a alcanilor în stare cristalină, catenele lineare de atomi de carbon au formă de linie frântă, care din cauza rotaţiei relativ libere pot lua forme diferite din care cea mai stabilă este forma în zig-zag cu toţi atomii de carbon în acelaşi plan, respectându-se unghiurile de valenţă ale tetraedrului regulat



În cristale, moleculele de alcani sunt aşezate paralel, la cea mai mică distanţă posibilă, iar în stare topită moleculele pot avea forma unei spirale.

6.1.3. Izomeria alcanilor

Alcanii pot prezenta:

- izomerie de catenă,
- izomerie de poziţie
- izomerie conformaţională

6.1.3.1. Izomerii de catenă sunt izomerii de constituţie, au metrică moleculară diferită. Aceşti izomeri diferă între ei prin forma catenei:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3	CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_3	$H_3C-C(CH_3)_2-CH_3$
n-pentan	izopentan	neopentan
t.f. = 36,8°C	t.f. = 28°C	t.f. = 9,5°C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

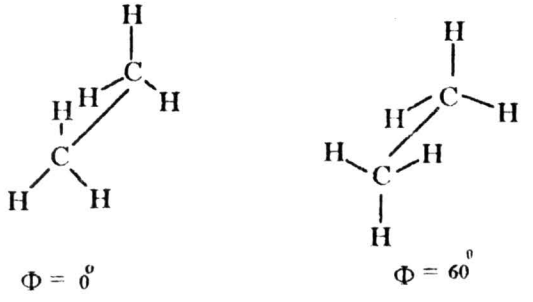
Izomerii de catenă se deosebesc prin proprietăţile fizice, temperatura de fierbere (t.f.) fiind cea mai relevantă proprietate, ea fiind utilizată practic pentru recunoaşterea lor.

6.1.3.2. Izomerii conformaţionali sau izomerii de rotaţie sunt izomeri sterici, diastereoizomeri care diferă între ei prin aranjamentul geometric al atomilor, în spaţiul tridimensional, momentan şi care apare în urma rotirii limitate în jurul unei legături simple, dar fără ruperea legăturii covalente. Doi izomeri conformaţionali conformeri sau rotameri, diferă între ei prin unghiul de torsiune. În general conformerii nu sunt izolabili datorită barierelor energetice mici dintre izomeri dar sunt decelabili prin metode spectrale.

Conformaţiile etanului.

În urma unei rotiri complete în jurul unei legături simple C-C molecula etanului trece printr-o infinitate de conformaţii dintre care se disting două conformaţii extreme:

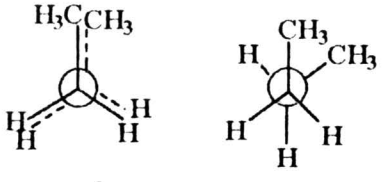
- o conformaţie eclipsată $\theta = 0^o$
- o conformaţie intercalată $\theta = 60^o$



$\Phi = 0^o$ conformer eclipsat

$\Phi = 60^o$ conformer intercalat

Fig.nr. 6.2. Reprezentarea prin formule perspectivice forma axială sau capră a conformerilor etanului



$\Phi = 0^o$ conformer eclipsat

$\Phi = 60^o$ conformer intercalat

Fig.nr.6.3. Reprezentarea prin formule proiective axiale (Newman) a conformerilor etanului

Din studii ale spectrelor de vibraţii în IR şi Raman ale etanului rezultă că moleculele acestuia se află în majoritatea lor în conformaţii intercalate, mai sărace în energie deci mai stabile decât cele eclipsate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia necesară pentru a trece dintr-un conformer intercalat (sărac în energie) într-un conformer eclipsat (bogat în energie) corespunde valoric barierei energiei de rotaţie, diferenţei de energie dintre cele două conformaţii.

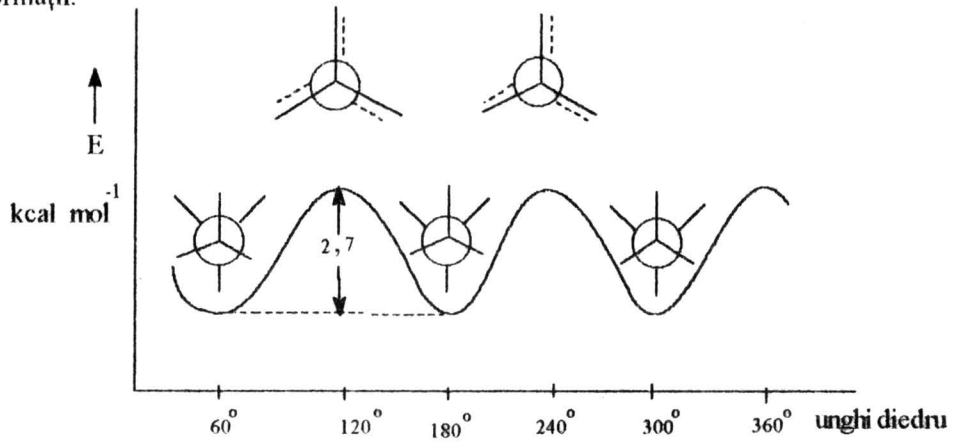


Fig.nr. 6.4. Variaţia energiei potenţiale a etanului în cursul unei rotaţii de 360°

Energia de rotaţie pentru etan este de 2,7 kcal/mol .Se observă că datorită echivalenţei substituenţilor, barierele energetice au valori egale.

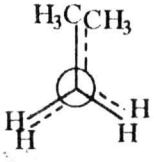
Conformaţiile propanului

Pentru propan se consideră tot două conformaţii principale, una eclipsată şi una intercalată, însă energia de rotaţie este de 3,3 kcal/mol.

Conformaţiile butanului

Molecula butanului poate fi considerată ca un etan substituit cu o grupă metil la fiecare atom de carbon. Considerăm rotaţia în jurul legăturii C_2-C_3: $H_3C^{1}-C^{2}H_2-C^{3}H_2-C^{4}H_3$

În cursul unei rotaţii de 360° molecula trece prin două conformaţii eclipsate neechivalente şi două conformaţii intercalate neechivalente:

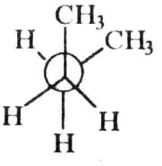


Φ = 0°

conformer eclipsat

sin – eclipsat

sin – periplan



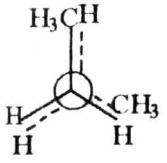
Φ = 60°

conformer intercalat

sin – intercalat

sin – clinal

gauche sin

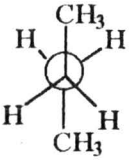


Φ = 120°

conformer eclipsat

anti – eclipsat

anticlinal



Φ = 180°

conformer intercalat

anti – intercalat

antiperiplan

anti

Conformaţiile intercalate mai sărace în energie sunt mai stabile decât cele eclipsate.

Conformaţia cea mai stabilă în care repulsiile sunt cele mai mici este conformaţia anti.În conformaţia gauche datorită apropierii grupărilor metil (mai voluminoase decât atomii de hidrogen)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

există repulsii. Prin metode fizice s-a constatat că butanul la temperatura ambiantă se găseşte 80% în conformaţii anti şi 20% în conformaţii gauche. Dacă creşte temperatura echilibrul conformaţional se va deplasa spre conformaţia sin. La temperatură coborâtă butanul este omogen conformaţional, în conformaţia anti.

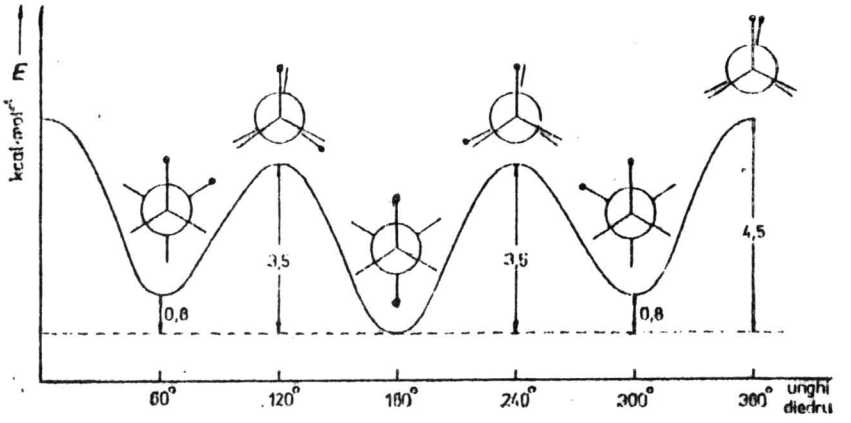


Fig.nr.6.5. Variaţia energiei potenţiale a butanului în cursul unei rotaţii de 360°

Alcanii superiori cristalini adoptă conformaţii anti-intercalate, în stare topită însă apar şi conformaţii sin.

6.1.4. Metode de obţinere

Pentru obţinerea alcanilor se utilizează metode industriale şi metode de sinteză.

6.1.4.1. Metode industriale

Acestea se bazează pe sursele naturale care conţin alcani. Acestea sunt: gazele naturale, petrolul şi cărbunele.

Gazele naturale conţin metan pur sau în unele zăcăminte acesta se găseşte împreună cu fracţiile C_2-C_4 de care se separă prin distilare fracţionată.

Petrolul este un amestec de alcani, cicloalcani şi hidrocarburi aromatice şi 1% derivaţi oxigenaţi. Dintre alcani, conţine numai puţine componente în stare pură, C_1-C_5 şi câţiva izomeri C_6-C_7. Termenii C_1-C_4 se găsesc dizolvaţi în ţiţei şi se captează chiar la locul de exploatare sub numele de gaz de sondă.

Hidrocarburile se obţin din petrol prin distilare; din păcura rezultată la distilarea ţiţeiului parafinos la presiune atmosferică se obţine prin distilare la presiune redusă un ulei din care cristalizează hidrocarburile saturate superioare.

Alcanii normali se pot separa din amestecuri şi prin tratare cu o soluţie concentrată de uree.Spre deosebire de izoalcani, alcanii normali formează cu ureea o combinaţie moleculară care precipită. Pentru separarea alcanului aductul se descompune cu apa caldă.

În procedeele moderne alcanii normali se separă de celelalte clase de substanţe utilizând site moleculare (zeoliţi naturali sau sintetici).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru satisfacerea cerinţelor de benzine şi de fracţii inferioare C_2-C_5 se procedează la cracarea fracţiilor mai grele. Cracarea se poate face termic sau catalitic.

Calitatea unei benzine se apreciază prin cifra octanică C.O. (Aceasta reprezintă comportarea benzinei respective, în motoarele cu ardere internă comparabilă cu compotarea unui amestec de n-heptan cu C.O. = 0 şi izo-octan (2,2,4-trimetilpentan) cu C.O. = 100. O benzină cu C.O. = 90 va avea calităţile unui amestec de 90% izo-octan şi 10% n-heptan).

Cărbunii sunt materii prime pentru obţinerea unor carburanţi. Procedeele tehnice se bazează pe faptul că oxidul de carbon obţinut din carbon şi carbonul constituie surse de hidrocarburi saturate.

Metanul formează gazul de mină din minele de cărbuni. Cu aerul, gazul de mină formează un amestec exploziv numit grizu. Metanul intră şi în compoziţia gazului de cocserie alături de hidrocarburi mai grele şi hidrogen.

Procedeul Bergius de obţinere a hidrocarburilor saturate prin prelucrarea cărbunelui are la bază următoarea reacţie:

$$C + 2H_2 \underset{800^oC}{\overset{300^oC}{\rightleftharpoons}} CH_4$$

Schimbând condiţiile de reacţie se pot obţine şi alte hidrocarburi.

În procedeul Bergius (1913), pentru sinteza de carburanţi se hidrogenează cărbuni fosili în prezenţă de catalizatori (sulfură de molibden, de wolfram, de staniu şi de fier), insensibili la sulf.

Procedeul Fischer-Tropsch

Prin hidrogenarea oxidului de carbon la 250-300°C în prezenţă de nichel drept catalizator se obţine metan (Sabatier şi Senderens 1902):

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[250-300^oC]{Ni} CH_4 + H_2O$$

În anul 1926 Fischer şi Tropsch au obţinut hidrocarburi prin hidrogenarea gazului de sinteză în prezenţă de catalizatori de Fe-ZnO, Co-ThO_2 sau Co-Cr_2O_3 la o temperatură de 220-250°C:

$$n(CO + 2H_2) + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Gazul de sinteză folosit ca materie primă se poate obţine din gazul de apă, după îmbogăţire cu hidrogen:

$$C + H_2O \longrightarrow \underbrace{CO + H_2}_{\text{gaz de apa}}$$

Pentru îmbogăţirea în hidrogen, gazul de apă este trecut la 400°C cu apă peste catalizator de fier:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Bioxidul de carbon este îndepărtat prin spălare cu apă sub presiune.

6.1.4.2. Metode de sinteză

Metodele de sinteză au drept scop obţinerea unui anumit alcan, spre deosebire de metodele industriale în care se obţin de regulă amestecuri de alcani. Acestea sunt metode generale simple şi reproductibile care permit obţinerea oricărui alcan cu condiţia respectării condiţiilor de lucru indicate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cele ce urmează vom enumera doar aceste metode generale de obținere a alcanilor, discutarea lor mai detaliată fiind făcută la alte capitole (indicate), unde figurează ca proprietăți chimice caracteristice materiilor prime utilizate.

Principalele metode de obținere a alcanilor în laborator sunt:

- Hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate:
  - alchenelor (vezi „Alchene")
  - alchinelor (vezi „Alchine")
- Reducerea unor compuși cu funcțiuni simple:
  - derivaților halogenați (vezi „Derivați halogenați")
  - alcoolilor (vezi „Alcooli")
  - compușilor carbonilici (vezi „Compuși carbonilici")
- Decarboxilarea acizilor carboxilici (vezi „Acizi carboxilici")
- Hidroliza unor derivați și anume:
  - carburilor metalice: carburile de beriliu și aliminiu reacționează energic cu apa sau cu acizi diluați și formează metan:

    $Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$

    $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$

    $Al_4C_3 + 12HCl \rightarrow 4AlCl_3 + 3CH_4$
  - derivaților organometalici: compușii organometalici, ai metalelor ușoare (litiu, zinc, magneziu) reacționează cu apa (cât și cu alți compuși care conțin în moleculă hidrogen activ: alcooli, fenoli, acizi carboxilici) și formează alcani:

    $R\text{-}Mg\text{-}X + H_2O \rightarrow R\text{-}H + MgX(OH)$

    $ZnR_2 + 2H_2O \rightarrow 2\,R\text{-}H + Zn(OH)_2$

    Compușii organomagnezieni (reactivi Grignard) se obțin ușor prin tratarea derivatului halogenat cu magneziu uscat, în eter etilic anhidru:

    $R\text{-}X + Mg \rightarrow R\text{-}Mg\text{-}X$

Metoda Zerevitinov pentru dozarea hidrogenului activ se bazează pe această reacție de hidroliză a derivaților organomagnezieni, folosind ca reactiv iodura de metil-magneziu cu dozarea volumetrică a metanului format.

6.1.5. Proprietăți fizice

Hidrocarburile saturate sunt molecule nepolare deoarece în ele există numai legături C-C și C-H. Forțele de atracție dintre molecule sunt slabe de tipul forțelor van der Waals.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La temperatură şi presiune obişnuită, primii patru termeni sunt gazoşi, următorii termeni cu până la 18 atomi de carbon sunt lichizi, iar cei cu număr mai mare de atomi de carbon sunt solizi, cu aspect ceros.

Temperaturile de fierbere cresc cu creşterea numărului de atomi de carbon, cu 20-30°C pentru fiecare termen omolog. Izoalcanii au temperaturi de fierbere mai scăzute decât alcanii; o catenă laterală coboară temperatura de fierbere cu atât mai mult cu cât ramificaţia este mai aproape de marginea catenei principale, iar două catene laterale provoacă o diminuare mai mare decât una singură.

Temperaturile de topire cresc cu creşterea numărului atomilor de carbon şi sunt mai puţin uniforme decât creşterea temperaturii de fierbere. Alcanii cu număr par de atomi de carbon au temperaturi de topire mai ridicate, deoarece au o reţea spaţială mai stabilă din cauza configuraţiei pe care o adoptă aceştia. Alcanii au densitatea mai mică decât 1: (0,6-0,8)

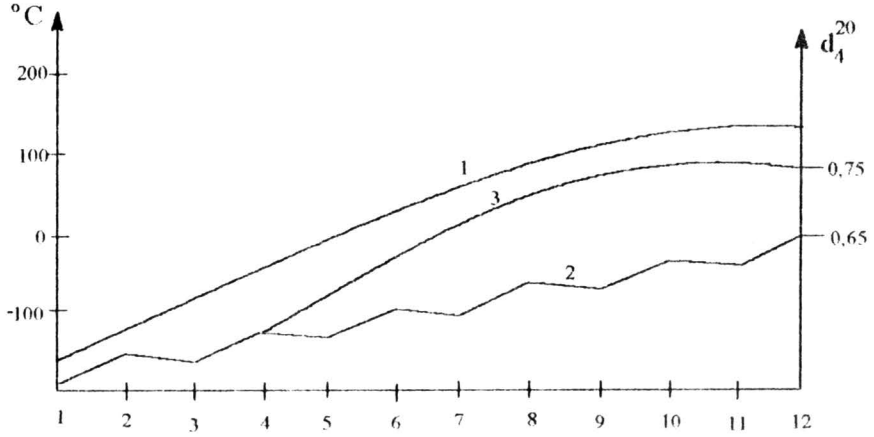


Fig.nr.6.6. Variaţia temperaturii de fierbere (T.f.), a temperaturii de topire (T.t.) şi a densităţii (ρ) cu mărimea catenei n-alcanilor; 1- T.F; 2 - T.t.; 3 – d_4^{20}

Alcanii sunt substanţe insolubile în apă, dar solubile în solvenţi organici: alcooli, eteri, compuşi halogenaţi şi alte clase de hidrocarburi.

Alcanii lichizi sunt buni solvenţi pentru alcanii superiori solizi, cât şi pentru alţi compuşi organici.

Multe din hidrocarburile superioare au miros distinctiv. Deoarece alcanii gazoşi nu au miros, pentru depistarea scăpărilor de gaze din conducte sau butelii li se adaugă cantităţi mici de substanţe rău mirositoare, compuşi organici ai sulfului, numiţi mercaptani.

În spectrele I.R. legăturile C-H din grupele metilen şi metil nu se manifestă individual; atomii formează o grupă vibraţională compactă la 2800-3000 cm^{-1} datorită vibraţiilor legăturilor C-H antisimetrice şi simetrice: $\nu_{as}\,CH_3 = 2960\ cm^{-1}$ $\nu_{sim}\,CH_3 = 2870\ cm^{-1}$

$\nu_{as}\,CH_2 = 2925\ cm^{-1}$ $\nu_{sim}\,CH_2 = 2850\ cm^{-1}$

În spectrele R.M.N.-^1H protonii grupelor metil, metilen şi metin au următoarele deplasări chimice: $CH_3\ \delta = 0,90$ ppm ; $CH_2\ \delta = 1,25$ ppm; $CH\ \delta = 1,50$ ppm

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.6. Proprietăți chimice

Alcanii numiți și parafine sunt inerți față de reactivii ionici (acizi, baze, agenți oxidanți, în soluție apoasă). Această inerție față de reactivii ionici se explică prin natura legăturilor covalente nepolare existente în molecula lor și justifică prezența pungilor de petrol în subsol.

Reacțiile chimice la care participă alcanii se pot grupa după tipul legăturii covalente care se desface în:

- reacții în care se desface legătura C-H (substituție, dehidrogenare, oxidare) și
- reacții în care se desface legătura C-C (descompunere termică, izomerizare, ardere)

Reacțiile chimice ale alcanilor mai pot fi grupate în funcție de mecanismele lor de reacție în:

- reacții care decurg prin mecanism homolitic având ca intermediari atomi sau radicali liberi (halogenare, nitrare, sulfoclorurare, dehidrogenare, dehidrociclizare, descompunere termică, autooxidare, combustie);

- reacții care decurg prin mecanism heterolitic sau ionic care au loc în prezența unor catalizatori electrofili și care au ca intermediari carbocationi (deuterare, izomerizare).

6.1.6.1. Reacții de substituție

Reacțiile de substituție sunt acele transformări chimice în care sub acțiunea unui reactant, unul sau mai mulți atomi sunt înlocuiți cu atomi sau grupe de atomi proveniți din reactant.

a) Halogenarea

Halogenii pot înlocui atomi de hidrogen din alcani conducând la derivați halogenați :

$$R\text{-}H + X_2 \rightarrow R\text{-}X + HX \qquad X = Cl, Br$$

Reacția are loc în prezența luminii (fotochimic) sau la încălzire (termic) la 300-600°C.

Halogenarea poate avea loc și la întuneric în prezența unor inițiatori sau promotori. În urma halogenării directe a alcanilor se formează mono-, di- sau poliderivați halogenați.

Metanul prin clorurare în prezența luminii sau prin încălzire la 500°C formează următorii compuși: clorură de metil, clorură de metilen, clorură de metin (cloroform) și tetraclorură de carbon:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

La alcanii superiori începând cu propanul, halogenarea duce la amestecuri de izomeri.

Prin clorurarea propanului se obține în proporție egală 1-clorpropan și 2-clorpropan:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3$$

Bromul este mai selectiv. Astfel prin bromurarea propanului se obține majoritar 2-brompropanul, deci bromul a înlocuit atomul de hidrogen cel mai reactiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fluorul reacţionează cu alcanii foarte violent cu formarea tetrafluorurii de carbon. Fluorurările se realizează prin diluarea fluorului cu azot, utilizând site metalice pentru preluarea căldurii sau prin folosirea fluorurilor metalice de argint sau cobalt:

$$R\text{-}H + AgF_2 \rightarrow R\text{-}F + HF + Ag$$

$$R\text{-}H + 2CoF_3 \rightarrow R\text{-}F + HF + 2CoF_2$$

Iodul nu reacţionează în acest mod.

Clorurarea şi bromurarea alcanilor sunt reacţii de substituţie radicalică (S.R.) înlănţuită care se desfăşoară în trei etape: iniţiere, propagare şi întreruperea lanţului de reacţie.

Clorurarea metanului: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

Iniţiere: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{Cl}$

Propagare: $CH_4 + \dot{Cl} \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$

$\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + \dot{Cl}$

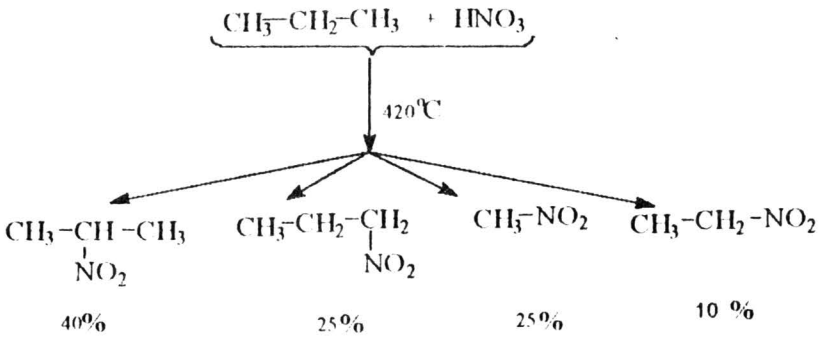
Întrerupere: $\dot{C}H_3 + \dot{Cl} \longrightarrow CH_3Cl$

$\dot{Cl} + \dot{Cl} \longrightarrow Cl_2$

$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3\text{–}CH_3$

b) Nitrarea alcanilor se realizează cu acid azotic diluat 10-15% la 120°C sau în fază gazoasă la 400-500°C cu acid azotic concentrat: $R\text{-}H + HNO_3 \rightarrow R\text{-}NO_2 + H_2O$

Prin nitrarea propanului se obţine un amestec de 1-nitropropan şi 2-nitropropan dar din cauza temperaturii ridicate are loc degradarea moleculei şi obţinerea unor nitroderivaţi inferiori:



Nitrarea alcanilor decurge după un mecanism de substituţie radicalică neînlănţuită:

$$HNO_3 \xrightarrow{400^\circ C} HO\dot{} + \dot{N}O_2$$

$$R\text{-}H + \dot{N}O_2 \longrightarrow R\dot{} + HNO_2$$

$$R\dot{} + HNO_3 \longrightarrow R\text{-}NO_2 + HO\dot{}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R\text{-}H + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + HNO_2$$

$$R\text{-}H + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow R\text{-}NO_2 + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O$$

Reacţiile secundare conduc la esteri ai acidului azotos:

$$R\text{-}H + {}^{\bullet}ONO \longrightarrow R\text{-}ONO + H^{\bullet}$$

În general se obţin cu viteze mai mari şi în procente mai ridicate nitroderivaţii terţiari faţă de cei secundari şi aceştia în proporţie mai mare decât cei primari.

b) Sulfoclorurarea

Prin acţiunea bioxidului de sulf şi a clorului asupra alcanilor în prezenţa luminii sau a peroxizilor se formează sulfocloruri care prin hidroliză trec în acizi alchil sulfonici.

$$R\text{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}SO_2Cl + HCl$$

$$R\text{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow R\text{-}SO_3H + HCl$$

Sulfoclorurarea decurge printr-un mecanism de substituţie radicalică:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$

$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet}$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl^{\bullet} \text{ etc}$$

Prin sulfoclorurarea alcanilor se obţine un amestec de izomeri deoarece atacul reactantului poate avea loc la oricare din atomii de carbon, selectivitatea lui fiind foarte mică.

Sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici (mersoli) $R\text{-}SO_3Na$ sunt folosite ca agenţi de udare şi înmuiere în industria textilă.

6.1.6.2. Reacţii de dehidrogenare

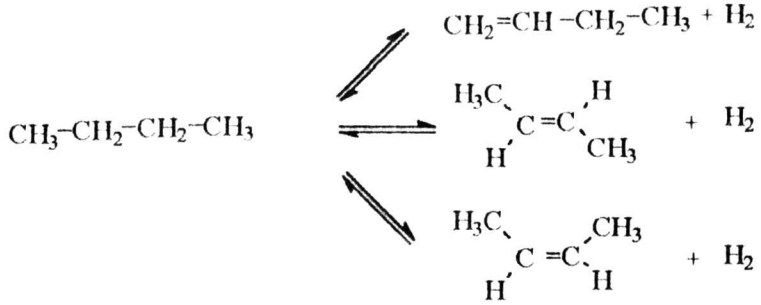
Prin eliminarea de hidrogen, în prezenţă de catalizatori, alcanii inferiori (C_2-C_4) se transformă în alchene sau alcadiene:

$$CH_3\text{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2$$

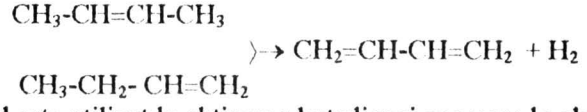
Reacţia de dehidrogenare se produce la descompunerea termică a alcanilor inferiori. La etan este reacţia principală, la propan se produce în proporţie de 35-39%, la butan în proporţie de 16% şi scade la alcanii superiori.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dehidrogenarea n-butanului poate avea loc în două faze. În prima fază prin încălzire la 500-600°C folosind drept catalizatori oxizii de crom depuşi pe alumină, butanul se dehidrogenează la butenă:

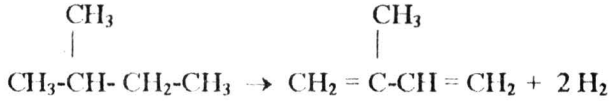


În faza a doua amestecul de butene este dehidrogenat la butadienă. Reacţia are loc la 580-620°C în prezenţă de catalizatori oxizi metalici Cr_2O_3, Fe_2O_3, K_2O şi de vapori de apă:



Procedeul este utilizat la obţinerea butadienei necesare la obţinerea cauciucului sintetic.

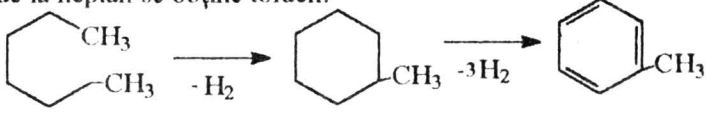
Similar se obţine izopren din 2-metilbutan la 550°C folosind acelaşi catalizator:



Reacţia de dehidrogenare decurge printr-un mecanism homolitic.

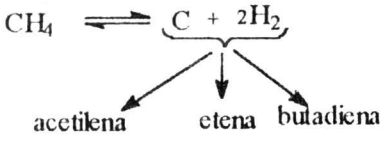
6.1.6.3. Reacţii de dehidrociclizare

Alcanii cu catenă mijlocie C_6-C_8 se dehidrogenează cu ciclizare, în prezenţa unor catalizatori solizi, la cicloalcani cu ciclu de şase atomi de carbon, care se dehidrogenează mai departe la hidrocarburi aromatice. De exemplu de la heptan se obţine toluen:



6.1.6.4. Reactii de descompunere termică

Alcanii prezintă o mare stabilitate termică. Moleculele alcanilor se descompun termic la temperatură cu atât mai mare cu cât au mai puţini atomi de carbon; metanul este stabil până la 900°C, dar alcanii superiori se descompun la temperaturi mai ridicate de 400°C. Metanul prin descompunere formează produşi care se polimerizează:



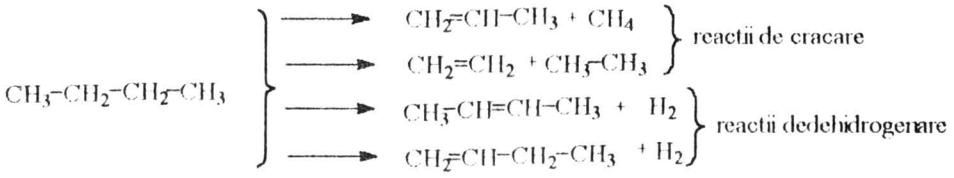
După temperatura la care are loc descompunerea termică a alcanilor, reacţia poate fi de cracare t< 650°C şi piroliză t > 650°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Principalele reacţii care se produc în timpul descompunerii termice sunt:

- ruperea unei legături C-C cu formarea unui alcan şi a unei alchene inferioare (cracare: to crack a sparge);
- ruperea unei legături C-H cu formarea unei alchene cu acelaşi număr de atomi de carbon (dehidrogenare).

Butanul se descompune la 600°C şi au loc simultan următoarele reacţii:



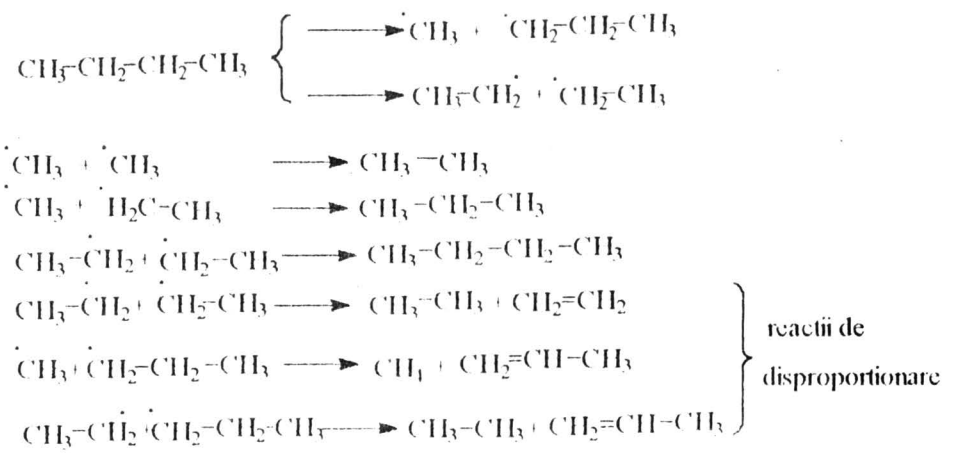
La alcanii superiori concomitent au loc şi izomerizări.

La temperaturi mai ridicate, 1200°C, disocierea hidrocarburilor are loc endoterm, cu formare de cărbune (negru de fum) şi hidrogen:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow {}_nC + {}_{(n+1)}H_2$$

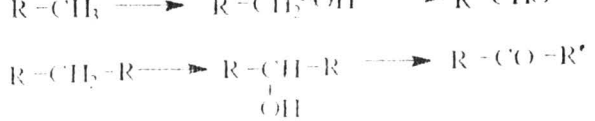
În industrie nu se supun procesului de descompunere termică alcanii în stare pură ci de obicei amestecuri, ca de exemplu, motorina sau păcura. Se obţine astfel o fracţie gazoasă care conţine alcani şi alchene inferioare şi o fracţie lichidă care conţine benzină de cracare sau de piroliză.

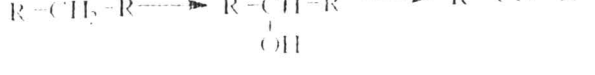
Descompunerea termică a alcanilor este un proces homolitic. Moleculele se scindează cu formarea unor radicali care se recombină cu formarea unui alcan şi a unei alchene:



6.1.6.5. Reacţii de oxidare

Faţă de oxidanţii chimici obişnuiţi $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ alcanii normali sunt relativ stabili. Ei se pot însă oxida parţial cu aer sau cu oxigen la alcooli, aldehide, cetone, acizi carboxilici:





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hidrocarburile saturate nu reacţionează cu oxigenul la temperatura camerei. La cald în prezenţă de promotori se formează hidroperoxizi care sunt instabili şi se descompun chiar în cursul reacţiei trecând în compuşi oxigenaţi:

$$R\text{-}H + O_2 \longrightarrow [R\text{-}O\text{-}O\text{-}H] \xrightarrow{R\text{-}H} 2\,R\text{-}OH$$

Mecanismul reacţiei este homolitic. Reacţia are loc în prezenţă de promotor acid bromhidric:

$$HBr + O_2 \longrightarrow Br^{\cdot} + HOO^{\cdot}$$

$$RH + Br^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + HBr$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O^{\cdot}$$

$$R\text{-}O\text{-}O^{\cdot} + R\text{-}H \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}H + R^{\cdot}$$

$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}H + R\text{-}H \longrightarrow 2\,R\text{-}OH$$

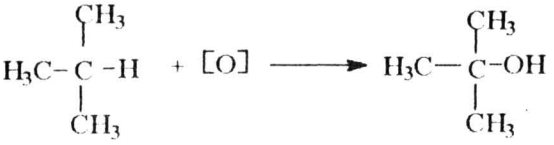
Metanul se oxidează cu aer la 300-400°C şi 130-200 atm cu formare de metanol, iar la 600°C cu aer în prezenţă de oxid de azot se transformă în formaldehidă:

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow \underbrace{2\,CO + 4\,H_2}_{\text{gaz de sinteza}}$$

Izoalcanii se oxidează mai uşor. Izobutanul se oxidează chiar cu $KMnO_4$, oxidarea având loc la atomul de carbon terţiar:



Alcanii superiori, de exemplu (C_{22}-C_{26}) parafina se oxidează la 80-120°C cu aer în prezenţă de catalizator $KMnO_4$ (0,3%) în mediu bazic conducând la acizi carboxilici cu un număr mai mic de atomi în moleculă:

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R_2 \xrightarrow{5/2\ O_2} R_1\text{-}COOH + R_2\text{-}COOH + H_2O$$

Pentru ca oxidarea alcanilor să se oprească în faza de alcool se lucrează în prezenţă de acid boric. Acesta esterifică alcoolul format; esterul este rezistent la oxidare şi astfel este evitată oxidarea alcoolului la aldehidă, cetonă sau acid. Prin hidroliza esterului format de alcool cu acidul boric se pune în libertate alcoolul şi acidul boric care poate fi refolosit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.6.6. Reacţii de ardere (Combustie)

În prezenţă de oxigen sau aer la temperatură înaltă toate hidrocarburile sunt oxidate total până la bioxid de carbon şi apă. Arderea alcanilor are loc cu degajare de energie calorică; din acest motiv ei sunt utilizaţi drept combustibili.

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\,O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

Arderea metanului şi butanului pot fi exprimate prin următoarele ecuaţii chimice:

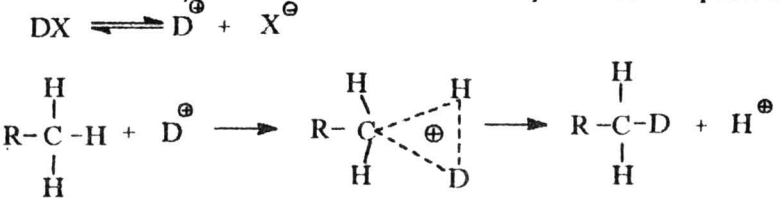
$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + Q$$

$$C_4H_{10} + 13/2\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O + Q$$

6.1.6.7. Reacţii de deuterare

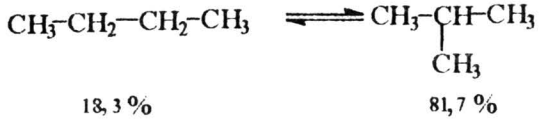
Schimbul hidrogenului cu deuteriu în alcani are loc încet.

Reacţia este o substituţie electrofilă în serie alifatică şi mecanismul poate fi reprezentat astfel:



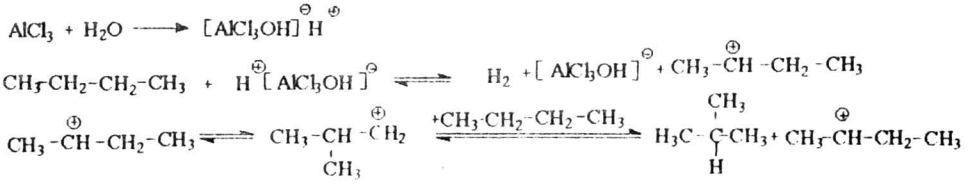
6.1.6.8. Reacţii de izomerizare

Sub influenţa unor agenţi electrofili cum sunt: bromura sau clorura de aluminiu şi în prezenţa urmelor de apă (cocatalizator) la 50-100°C alcanii şi izoalcanii se izomerizează reversibil până la atingerea unui echilibru:



18,3 % 81,7 %

Reacţia are loc printr-un mecanism ionic înlănţuit:



Această reacţie a fost pusă în evidenţă în 1933 de Neniţescu şi Drăgan.

Izomerizări ale alcanilor au loc şi la descompunerea termică sau catalitică a unor fracţii petroliere.

Procentul mai mare de izoalcani existent în benzina de cracare sau de reformare, faţă de benzina de distilare, contribuie la ridicarea calităţii, concretizată printr-o cifră octanică mai mare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2. Cicloalcani

Cicloalcanii sau cicloparafinele sunt hidrocarburi saturate cu catenă ciclică.

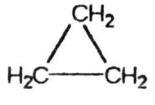
6.2.1. Clasificare şi nomenclatură

Cicloalcanii se pot clasifica în:

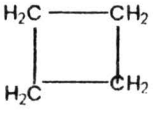
- cicloalcani monociclici cu:
  - cicluri mici C_3, C_4
  - cicluri normale C_5-C_7
  - cicluri medii C_8-C_{11}
  - cicluri mari $C \geq 12$
- cicloalcani bi-, tri-.... policiclici cu:
  - cicluri izolate
  - spirani (bi-, tri-, policiclicii care au un atom de carbn comun la două cicluri)
  - cicluri condensate (cicluri cu punţi, bi-, tri-, policiclii cu cel puţin doi atomi de carbon comuni la două cicluri).

Denumirea cicloalcanilor se face ţinând cont de următoarele reguli:

- Numele cicloalcanilor monociclici se obţine prin adăugarea prefixului „ciclo" la numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon:

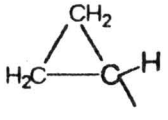


ciclopropan

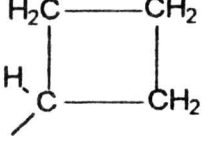


ciclobutan

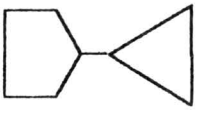
- Radicalii proveniţi prin ruperea formală a unei legături C-H sunt denumiţi asemănător cu cei ai alcanilor. La cicloalcanii cu inele izolate, ciclul cel mai mic se consideră substituentul celui mai mare:



ciclopropil



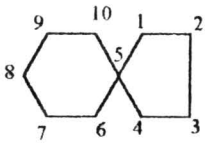
ciclobutil



ciclopropil —ciclopentan

- Denumirea spiranilor se formează prin adăugarea prefixului „spiro" la numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon. Numărul de atomi de carbon din fiecare ciclu legaţi de atomul de carbon cuaternar, spiranic este indicat prin cifre în ordine crescândă, plasate între paranteze drepte, între prefixul „spiro" şi numele alcanului.
- Spiranii se pot denumi şi enunţând întâi monociclul cel mai mare, urmat de afixul spiro şi de monociclul cel mic:

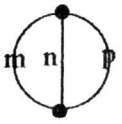
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Spiro[4,5] decan sau

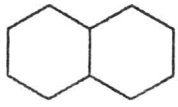
Ciclohexan –spiro –ciclopentan

- Pentru denumirea hidrocarburilor ciclice compuse din două cicluri condensate se adaugă prefixul „biciclo" la numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon şi între „biciclo" şi numele alcanului se trec între paranteze drepte cifre, în ordine descrescătoare, care reprezintă numărul de atomi de carbon din fiecare punte, care uneşte doi atomi de carbon comuni ambelor cicluri:



biciclo[m. n. p] (m+n+p + 2) alcan

biciclo [2. 2. 1] heptan ;



biciclo [4. 4. 0.] decan

6.2.2. Structura cicloalcanilor

În anul 1885 Bayer a elaborat teoria tensiunii de ciclu plecând de la ipoteza că cicloalcanii au structura plană şi ţinând cont de valoarea unghiului atomului de carbon şi de valoarea unghiurilor poligoanelor regulate corespunzătoare ciclurilor de 3, 4, 5 şi 6 atomi de carbon. El ajunge la concluzia că pentru ca ciclurile să fie plane este nevoie ca valenţele atomilor de carbon să se abată de la unghiul normal de 109°28'. Această abatere crează o tensiune în ciclu care constă în creşterea conţinutului energetic al moleculei şi care se manifestă prin deosebiri caracteristice în unele proprietăţi fizice şi chimice. Tensiunea de ciclu este proporţională cu mărimea devierii.

Devierea X a valenţelor atomilor de carbon se calculează după formula:

$$X = \frac{109^{o}\,28' - \alpha}{2}$$

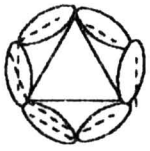
α reprezintă unghiul poligonului regulat.

	α	X
C_3	60	24°44'
C_4	90	9°44'
C5	108	0°44'
C_6	120	- 5°16'

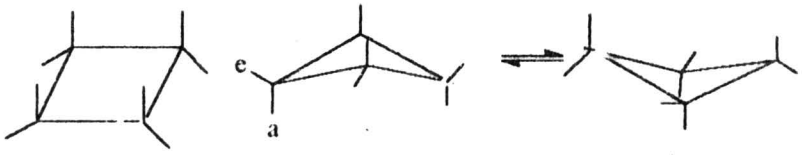
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În prezent, teoria tensiunii de ciclu a lui Bayer este valabilă numai la ciclurile C_3-C_5, pentru care este în concordanţă cu constatările experimentale.

Ciclopropanul. Ciclopropanul este plan; legăturile C-C sunt curbate, legături tip „banană" şi au o lungime de 1,526 Å faţă de 1,54 Å în alcani. Unghiul dintre valenţele atomilor de carbon nu sunt deviate până la 60° ci până la 105°,densitatea maximă de electroni fiind în afara axei care uneşte nucleele atomilor de carbon:



Ciclobutanul. Pentru ciclobutan se iau în considerare două conformaţii: una plană şi alta neplană. În conformaţia neplană unul dintre atomii de carbon iese din planul celorlalţi trei atomi micşorând astfel energia datorată respingerii între legăturile C-H vecine şi eclipsate. Lungimea legăturilor C-C este 1,568 Å, deci mai mare decât o legătură C-C din alcani.

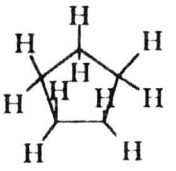


Pentru desemnarea atomilor de hidrogen sau a substituenţilor din ciclobutan se utilizează denumirea pseudoaxial şi pseudoecuatorial.

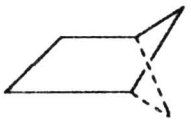
Ciclopentanul. Ciclopentanul ar putea adopta o conformaţie plană, deoarece unghiul de 108° al poligonului regulat corespunzător este apropiat de 109°28' ceea ce indică o tensiune torsională relativ mică. În cazul unei conformaţii plane însă atomii de hidrogen ar trebui să se găsească în poziţii eclipsate ceea ce introduce o tensiune sterică apreciabilă. Conformaţia plană ar trebui să fie bogată în energie.

Ciclopentanului i se atribuie o conformaţie neplană, cu unul din atomii de carbon situat în afara planului celorlalţi patru, deasupra sau dedesubtul lui; conformaţia se numeşte „plic" (envelope).

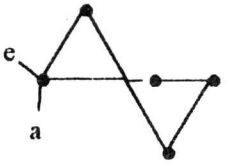
O altă conformaţie este cea „semiscaun" sau twistată în care trei atomi sunt aşezaţi într-un plan iar ceilalţi doi deasupra şi dedesubtul planului:



Conformaţia plană



Conformaţia plic



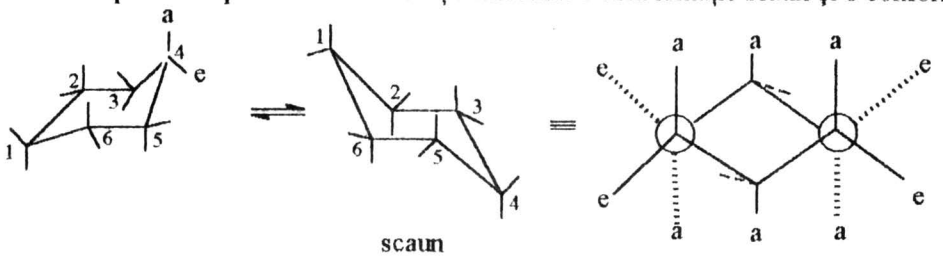
Conformaţia semiscaun (twistată)

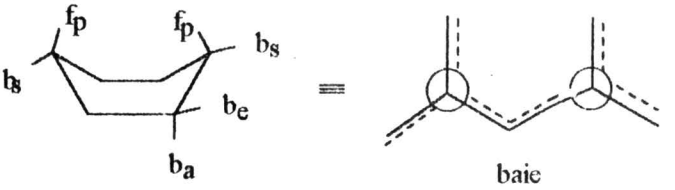
Cei 10 atomi de hidrogen nu sunt echivalenţi; ei pot adopta orientări pseudoaxiale şi pseudoecuatoriale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ciclohexanul. Ciclohexanul este neplan. Molecula nu prezintă tensiune, deoarece se respectă unghiurile normale de valenţă de 109°28'.

Ciclohexanul poate adopta două conformaţii extreme: o conformaţie scaun şi o conformaţie baie.





Conformaţii scaun şi baie ale ciclohexanului unde:

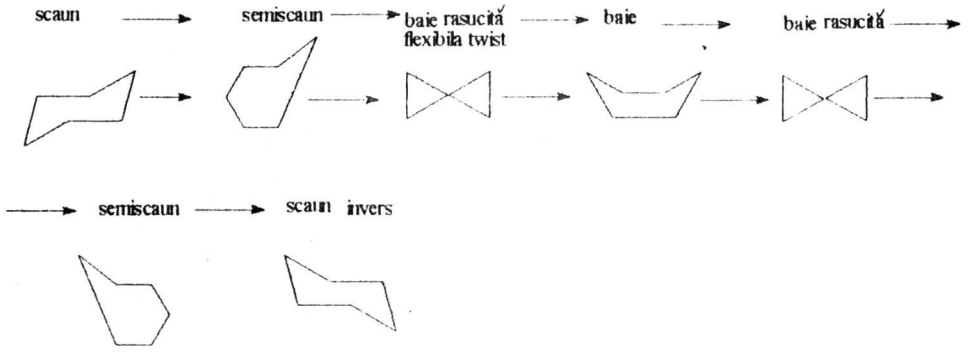
f_p = flag pole

b_s = bow sprite

În conformaţia scaun toate grupările metilen se găsesc în conformaţii intercalate.

La temperatura camerei ciclohexanul se găseşte unitar în conformaţia scaun.În această conformaţie atomii de hidrogen se împart în două categorii din punct de vedere al orientării în spaţiu: şase legături C-H sunt orientate perpendicular pe planul general al ciclului, alternativ trei în sus şi trei în jos, ele se numesc axiale; celelalte şase legături C-H se află orientate aproximativ în planul ciclului şi aceste legături se numesc ecuatoriale.Cele două orientări, axiale şi ecuatoriale ale atomilor de hidrogen au fost puse în evidenţă cu ajutorul spectrelor ^{1}H-RMN la temperaturi joase. La temperatura normală se obţine un singur semnal ca urmare a transformărilor rapide ale celor doi conformeri scaun unul în celălalt.

Trecerea unui conformer scaun în conformerul scaun invers are loc prin răsucirea legăturilor C_2-C_3 şi C_5-C_6. În această transformare sistemul trece printr-o serie de conformaţii:

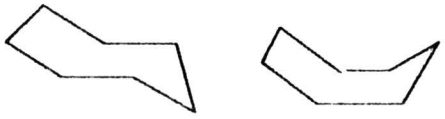


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conformaţia baie are patru atomi de hidrogen în poziţii eclipsate; ea are un conţinut energetic mai ridicat decât conformaţia scaun.

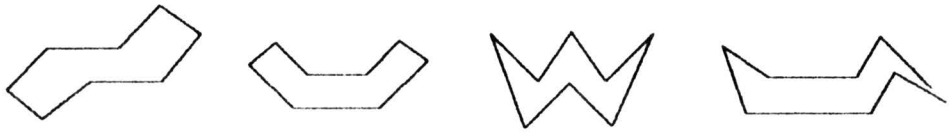
Cicluri medii. Ciclurile medii pot adopta mai multe conformaţii dintre care se pot menţiona: scaun, baie, coroană..

Cicloheptanul poate adopta două tipuri de conformaţii neplane asemănătoare cu cele ale ciclohexanului şi anume: scaun şi baie:



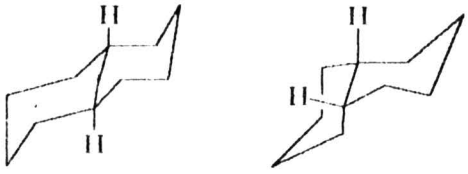
scaun baie

Ciclooctanul prezintă mai multe conformaţii decât cicloheptanul (toate neplane) dintre care amintim: scaun, baie, coroană, baie-scaun etc.:



scaun baie coroana baie – scaun

Decalina. Decalina se prezintă sub forma a doi izomeri de configuraţie în funcţie de modul de legare a celor două cicluri ciclohexanice: un izomer trans în care legarea se face e,e şi molecula este rigidă şi un izomer cis în care legarea se face e,a:



Trans decalina Cis decalina

Cis-decalina se poate izomeriza ireversibil în trans-decalină sub influenţa clorurii de aluminiu.

Experimental s-a determinat stabilitatea relativă a ciclurilor prin măsurarea căldurii de ardere molară a unor cicloalcani şi pentru comparaţie s-a raportat la numărul grupărilor metilen. Faţă de ciclohexan care s-a găsit a fi cel mai stabil, celelalte cicluri au energie excedentară de 27,6 kcal/mol (ciclopropan), 26 kcal mol (ciclobutan) şi 6,5 kcal/mol (ciclopentan).

Prin aceeaşi metodă s-a mai găsit că ciclurile de C_{7}–C_{12} sunt mai instabile decât ciclohexanul dar mai stabile decât ciclopropanul şi ciclobutanul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ciclurile mari cu mai mult de 12 atomi de carbon în moleculă pot fi asimilate cu două lanţuri hidrocarbonate, au stabilitatea hidrocarburilor aciclice şi ca şi ciclohexanul nu prezintă tensiune.

6.2.3. Metode de obţinere

Cicloalcanii (numiţi şi naftene) se pot obţine prin metode industriale şi metode de sinteză.

6.2.3.1. Metode industriale

Ciclohexanul se găseşte în petrol şi se poate izola din unele fracţii petroliere. Astfel, benzina uşoară conţine uneori până la 20% ciclohexan alături de hexan, benzen şi metilciclopentan. Ciclopentanul se află în mari cantităţi în unele tipuri de petrol sub formă de acizi carboxilici (acizi naftenici) şi sub această formă se poate extrage cu soluţii alcaline.

O metodă industrială mai importantă pentru obţinerea ciclohexanului foloseşte ca materie primă metilciclopentanul printr-o reacţie de izomerizare în prezenţă de triclorură de aluminiu (Neniţescu).

6.2.3.2. Metode de sinteză

Cicloalcanii se pot obţine în laborator, în principal prin următoarele metode:

- hidrogenarea hidrocarburilor ciclice:
  - nesaturate
  - aromatice
- reducerea unor compuşi cu funcţiuni simple:
  - alcooli ciclici
  - compuşi carboxilici ciclici;
- închideri de ciclu prin:
  - dehidrociclizarea alcanilor (vezi „Alcani")
  - ciclizarea esterilor acizilor dicarboxilici
  - ciclizarea sărurilor acizilor dicarboxilici
- reacţii de cicloadiţie la compuşi nesaturaţi (vezi „Alchene")
  - cicloadiţii 1,1
  - cicloadiţii 1,2
  - cicloadiţii 1,4

6.2.4. Proprietăţi fizice

Cicloalcanii au temperaturile de topire, temperaturile de fierbere şi densităţile (0,7-0,85) mai ridicate decât cele ale alcanilor corespunzători.

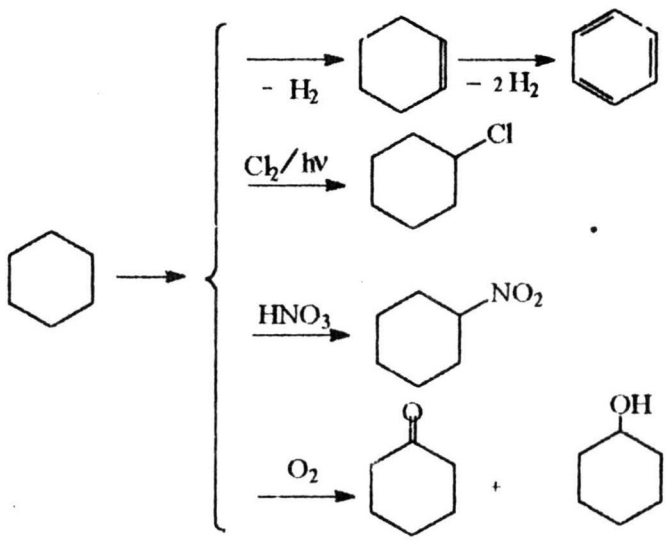
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.5. Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice ale cicloalcanilor sunt determinate de mărimea ciclului, de stabilitatea lui şi se aseamănă cu ale alcanilor, în special de la C_5 în sus; ciclurile mici dau reacţii specifice, reacţii de adiţie cu deschidere de ciclu.

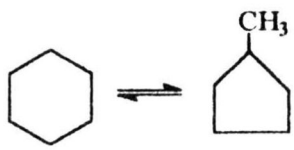
6.2.5.2. Reacţii comune cu ale alcanilor

Aceste reacţii decurg prin mecanism homolitic (dehidrogenare, halogenare, nitrare, oxidare etc) sau prin mecanism heterolitic (izomerizare):



În mod asemănător reacţionează şi ciclopentanul.

Reacţia de izomerizare Cicloalcanii C_5 şi C_6 se pot izomeriza prin îngustare sau lărgire de ciclu în prezenţă de $AlCl_3$ sau $AlBr_3$; ciclohexanul trece în metilciclopentan şi invers:

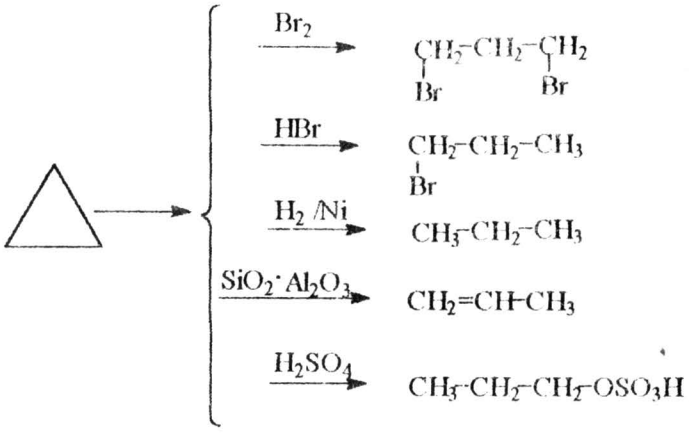


75 % 25 %

6.2.5.2. Reacţii specifice ciclurilor mici

Tensiunea mare de ciclu la ciclurile mici C_3, C_4 determină următoarele reacţii cu deschidere de ciclu; bromurarea, hidrobromurarea, hidrogenarea, izomerizarea, reacţia cu acidul sulfuric:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Ciclobutanul fiind mai stabil nu reacţionează cu bromul, acidul bromhidric sau sulfuric dar poate fi hidrogenat catalitic la 120°C cu deschidere de ciclu, cu obţinerea n-butanului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. ALCHENE

Hidrocarburile care conţin o dublă legătură carbon-carbon se numesc alchene sau olefine şi au formula generală C_nH_{2n}.

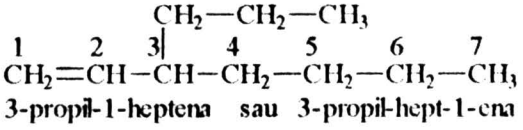
Denumirea de olefine provine de la faptul că primul termen al seriei etilena (C_2H_4) reacţionează cu clorul conducând la un produs uleios (provine de la cuvintele din latină oleum faciens = făcătoare de ulei). În funcţie de natura scheletului hidrocarbonat alchenele se împart în ciclice şi respectiv aciclice.

În funcţie de numărul de duble legături pot fi: diene (două duble legături), triene (trei duble legături) etc.

7.1. Nomenclatură

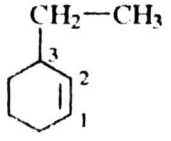
În ceea ce priveşte nomenclatura alchenelor, în general se înlocuieşte sufixul „an" de la alcani cu „enă" sau „ilenă".

La stabilirea denumirii se precizează poziţia dublei legături prin cifra cea mai mică a atomului de carbon nesaturat avându-se în acelaşi timp în vedere enumerarea substituenţilor în ordine alfabetică; pentru alchenele ramificate denumirea alchenei este dată de catena cea mai lungă astfel:



3-propil-1-heptena sau 3-propil-hept-1-ena

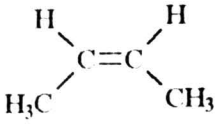
Pentru cicloalchene se aplică aceleaşi reguli:



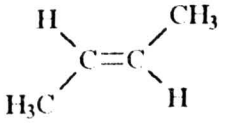
3-etilciclohexena

7.2. Izomeria alchenelor

În cazul în care ambii atomi de carbon ai dublei legături sunt substituiţi cu substituenţi identici sau diferiţi apare posibilitatea existenţei unor izomeri geometrici şi anume: dacă substituenţii sunt situaţi de aceiaşi parte a legăturii duble izomerul este numit „cis" şi respectiv „trans" :



cis-2-butena
(Z-2-butena)



trans-2-butena
(E-2-butena)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care există trei sau chiar patru substituenți diferiți se stabilește ordinea de prioritate a substituenților (ca la compușii optic activi) dată de regula R.S Cahn , V.Prelog și C.K. Ingold (1956) așa numita convenție CIP.

Conform acestei nomenclaturi, se notează cu simbolul Z (zusammen = împreună) configurațiile în care substituenții cu prioritate mai mare sunt așezați de aceeși parte a legăturii duble; se notează cu simbolul E (entgegen = opus) configurațiile în care substituenții cu prioritate mai mare se găsesc de o parte și de cealaltă a dublei legături.

Alchenele prezintă și izomerie de poziție. Exemplu:

CH_2=CH-CH_2-CH_3 $\qquad\qquad$ CH_3-CH=CH-CH_3

1-butena $\qquad\qquad$ 2-butena

7.3. Metode de obținere

Pentru obținerea alchenelor se utilizează metode industriale și metode de sinteză de laborator.

7.3.1. Metode industriale

Alchenele se obțin industrial prin dehidrogenarea alcanilor, cracarea alcanilor și prin izomerizarea alchenelor.

Sursa industrială a alchenelor inferioare este gazul de cracare, produs secundar în industria petrolului. Separarea alchenelor inferioare din gazul de cracare se efectuează prin distilare fractionată, adsorbție selectivă urmată de desorbție fracționată; formarea de complecși cu săruri cuproase etc.

7.3.2. Metode de sinteză

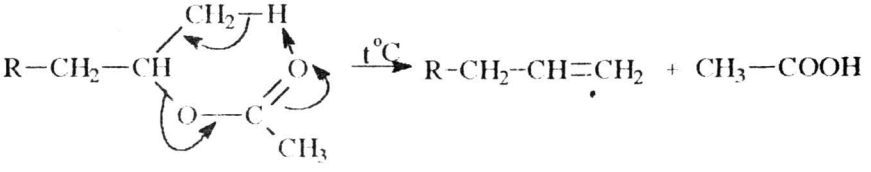
Alchenele se pot obține în laborator prin:

- reacții de eliminare;
- reacții de descompunere termică și fotochimică;
- reacții de transformare a compușilor carbonilici

- ***Reacții de eliminare***

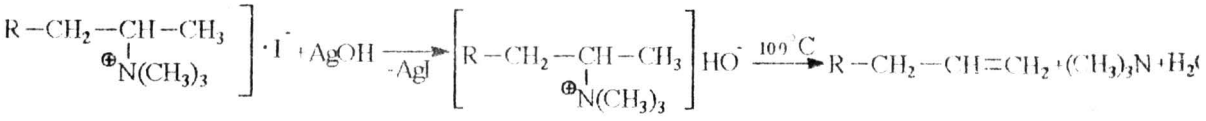
- Eliminarea de hidracizi din halogenoalcani și halogenocicloalcani (vezi „Derivați halogenați")
- Dehalogenarea 1,2-dihalogenoalcanilor și 1,2-dihalogenocicloalcanilor (vezi„Derivați halogenați")
- Deshidratarea alcoolilor (vezi „Alcooli")
- ***Descompunerea termică a esterilor acizilor organici***

Prin încălzirea esterilor acizilor organici inferiori în special acetați (380-400°C) se obțin cu randamente bune alchene (reacția are loc printr-un transfer circular de electroni):



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- ***Descompunerea termică a bazelor cuaternare de amoniu (degradare Hofmann)***



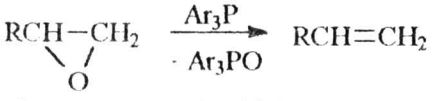
În cazul în care din reacţie pot rezulta două alchene izomere se formează de preferinţă alchena cea mai puţin substituită (regula lui Hofmann).

- ***Decarboxilarea oxidativă a unor acizi organici***

Decarboxilarea oxidativă a acizilor carboxilici saturaţi are loc în prezenţa tetraacetatului de plumb si cu adaos de acetat de Cu(II):

- ***Descompuneri termice şi fotochimice***

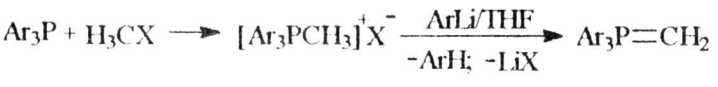
Epoxizii se transformă în olefine în condiţii blânde în prezenţă de trifenilfosfină:

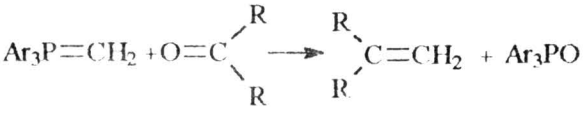


- ***Obţinere de alchene din compuşi carbonilici***

- Reacţia compuşilor carbonilici cu o fosforilidă

O metodă a chimiei moderne constă în obţinerea de alchene dintr-un compus carbonilic (aldehidă sau cetonă) cu o fosforilidă (metoda Wittig):

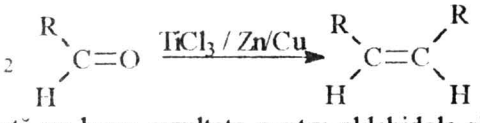




Metoda se poate aplica la obţinerea cu bune rezultate a metilenciclopentanului folosind drept compus carbonilic ciclopentanona.

- Reducerea bimoleculară a compuşilor carbonilici

O reacţie mai nouă cunoscută sub numele de reacţie Mc. Murry (1976) constă în reducerea bimoleculară a compuşilor carbonilici în prezenţa catalizatorilor de titan:



Reacţia poate fi aplicată cu bune rezultate pentru aldehidele şi cetonele alifatice sau aromatice precum şi pentru compuşi ciclici şi heterociclici. Condiţiile blânde de lucru şi randamentele mari au făcut ca aceasta metodă să capete o importanţă deosebită în sinteza de alchene.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.4. Proprietăţi fizice

Termenii inferiori (C_2-C_4) sunt gaze la temperatura obişnuită, cei mijlocii (C_5-C_{15}) sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Temperaturile de fierbere sunt apropiate de cele ale alcanilor având acelasi număr de atomi de carbon. Alchenele sunt substanţe insolubile în apă, solubile în solvenţi organici. Punctele de fierbere ale izomerilor cis sunt mai mari decât ale izomerilor trans din cauza polarităţii mai mari ale acestora din urmă.

În spectrul I.R. se pun în evidenţă frecvenţe caracteristice vibraţiilor de valenţă νX=C la valori cuprinse între 1640-1680 cm^{-1}, vibraţiilor legăturilor ν=C-H la 2900-3100 cm^{-1} şi vibraţiilor de deformare δ=CH cuprinse între 680-1000 cm^{-1}.

În spectrele ^{1}H-RMN protonii olefinici au deplasări chimice cuprinse între δ = 4,5-6 ppm, datorită unui efect de dezecranare diamagnetică (vezi „Metode fizice").

7.5. Proprietăţi chimice

Dintre diversele tipuri de reacţie pe care le prezintă alchenele menţionăm următoarele:

- reacţii de adiţie şi cicloadiţie
- reacţii de oxidare
- reacţii de substituţie alilică
- reacţii de izomerizare
- reacţii de polimerizare

7.5.1. Reacţii de adiţie şi cicloadiţie

Reacţiile de adiţie la dubla legătură C=C pot avea loc prin mecanism homolitic sau heterolitic.

Principalele reacţii de adiţie ale alchenelor sunt prezentate în schema nr.7.1 din care vor fi detaliate cele mai importante:

Adiţia hidrogenului

Reacţia de adiţie a hidrogenului molecular la alchene are loc doar în prezenţă de catalizatori: Ni, Pt, Pd. Reacţia se poate realiza la temperatură scăzută 0-90°C dar la presiune mare 200-350 atm. Reacţia decurge pe suprafaţa catalizatorului.

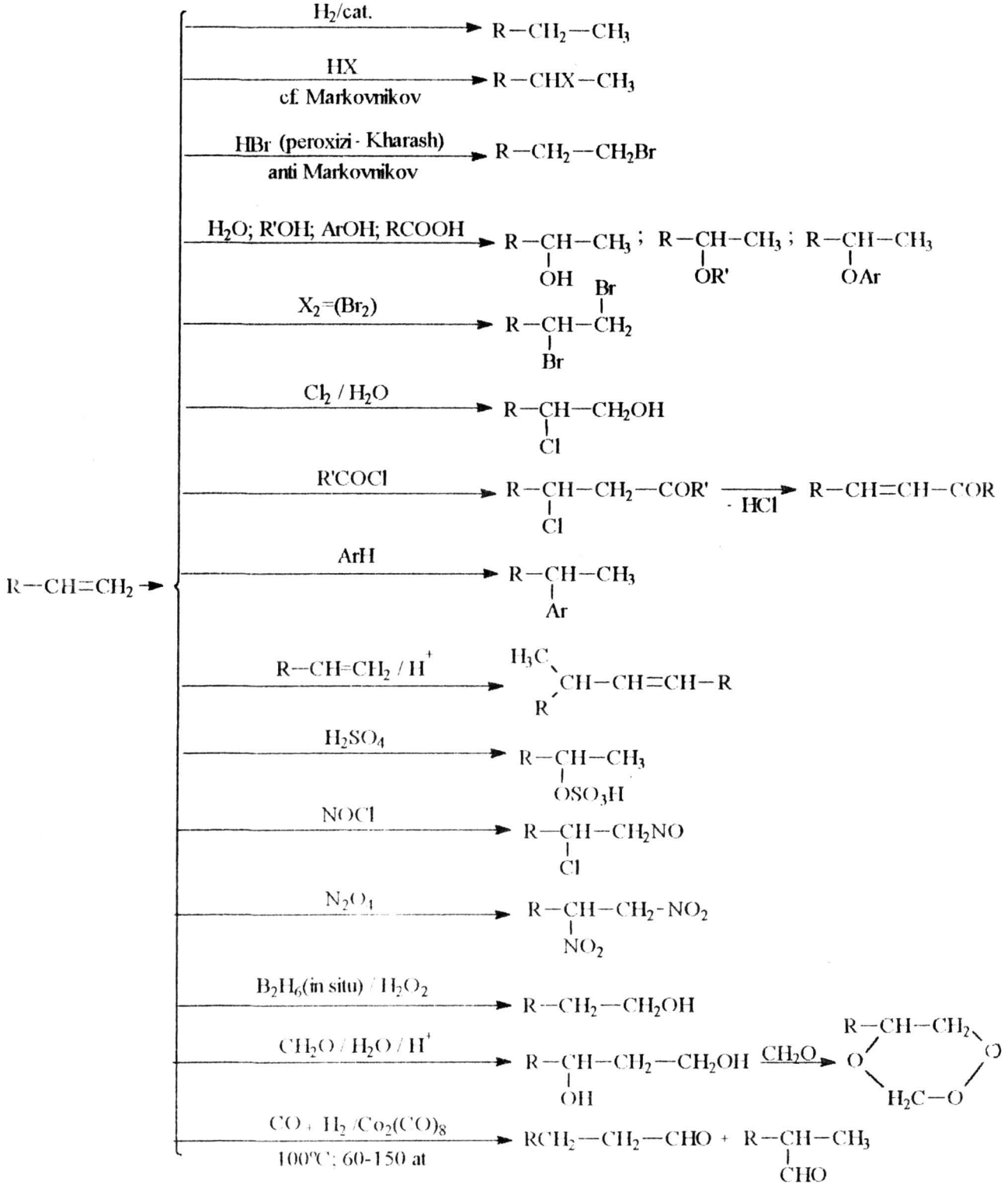
$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R + H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

Adiţia hidracizilor

Adiţia hidracizilor la alchene nesimetrice se face conform regulii lui Markovnikov (atomul de halogen se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen).

Acidul iodhidric se adiţionează uşor, în timp ce acidul clorhidric numai în prezenţă de catalizatori: $FeCl_3$, $HgCl_2$.

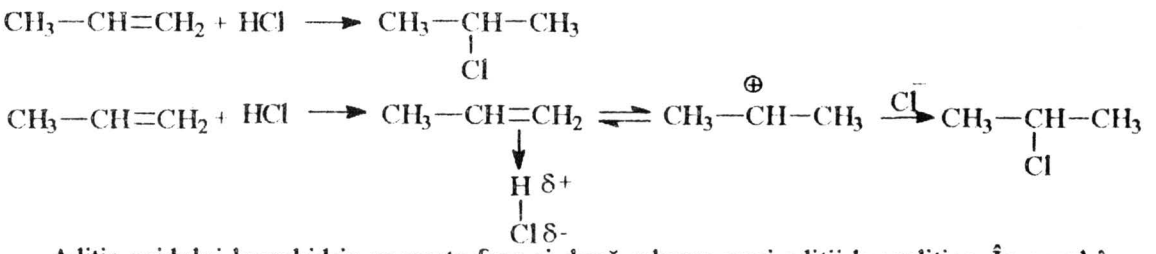
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



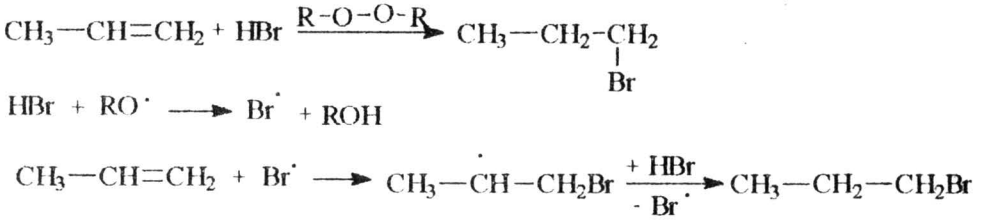
Schema nr. 7.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Adiția are loc după un mecanism de adiție electrofilă prin intermediar carbocationic:



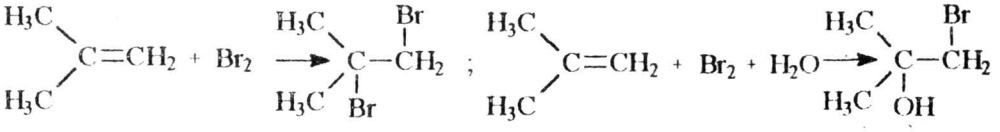
Adiția acidului bromhidric se poate face și după schema unei adiții homolitice. În cazul în care reacția are loc în prezența unor peroxizi, adiția are loc contrar regulii lui Markovnicov:



Adiția halogenilor

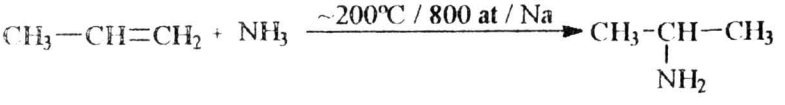
Dintre halogeni clorul și bromul se adiționează cel mai ușor la alchene. Reacția bromului servește la identificarea dublei legături (decolorarea apei de brom).

În cazul în care reacția are loc în solvenți nepolari CS_2, CCl_4, CH_2Cl_2, produsul de reacție este o 1,2-dihalogenură, iar când adiția are loc în solvenți polari (adiție solvolitică) se obțin halohidrine, halogenoeteri, halogenoesteri:



Modul de desfășurare a reacțiilor menționate în schema nr. 7.1., intermediarii, stările de tranziție etc. se pot înțelege studiind capitolul „Mecanisme de reacție".

În afara reacțiilor de adiție electrofilă discutate mai înainte alchenele adiționează și reactanți nucleofili ca de exemplu:



Reacția se desfășoară mai ușor în cazul în care în moleculă se găsește o grupă atrăgătoare de electroni de tipul: -CHO, -COR, -CN, COOR etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Adiţia diboranului

Adiţia borohidrurii la alchene conduce la alchil, dialchil sau trialchilboran. Aceştia sunt compuşi foarte reactivi şi care în prezenţă de apă oxigenată în mediu puternic alcalin la temperatură ambiantă conduc la alcooli.

Diboranul B_2H_6 se obţine in situ prin reacţia:

$$3\ NaBH_4 + 4\ BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ NaBF_4$$

Diboranul reacţionează la rece (O°C) în eter sau solvenţi similari formând printr-o reacţie regioselectivă alcool:

$$RCH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2\overset{\delta+}{B}{-}\overset{\delta-}{H} \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2BH_2 \xrightarrow{H_2O_2\,/\,O^{\circ}C} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Trebuie menţionat faptul că folosind aceeaşi alchenă dar reactivi diferiţi se obţin alcooli diferiţi ca de exemplu:

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xleftarrow{HOH\,/\,H^+} CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{B_2H_6\,/\,H_2O_2} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}CH_2{-}CH_3$$

Adiţia formaldehidei

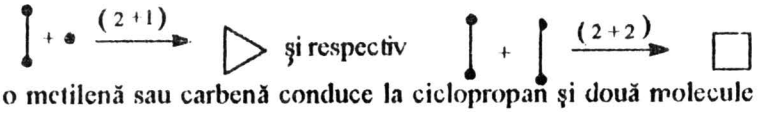
Adiţia formaldehidei la alchene în prezenţă de acizi nesaturaţi tari (reacţie Prins) aşa cum s-a arătat în schemă conduce la eteri ciclici (dioxani):

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_2OH + CH_2O \longrightarrow \begin{array}{c} H_3C{-}CH{-}CH_2 \\ O \qquad\qquad CH_2 \\ CH_2{-}O \end{array}$$

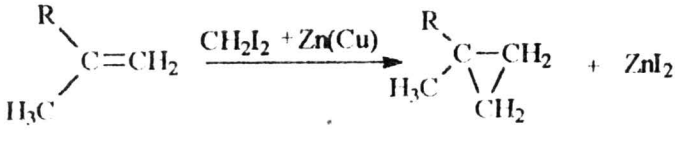
Această reacţie se aplică la obţinerea izoprenului plecând de la izobutenă.

Olefinele dau de asemenea reacţii interesante de cicloadiţie (2+1) şi (2+2) conducând la cicloalcani Schematic se poate prezenta:



O alchenă şi o metilenă sau carbenă conduce la ciclopropan şi două molecule de alchenă conduc la ciclobutan.

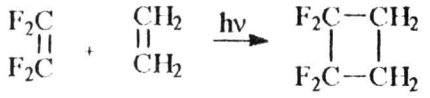
De exemplu se poate obţine ciclopropan substituit plecând de la o alchenă în prezenţă de diiod metan şi catalizator:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Diiodmetanul sau diazometanul conduce la carbenă sau metilenă prin încălzire, iradiere cu ultraviolete sau așa cum s-a menționat mai sus în prezența cuprului sau zincului drept catalizator.

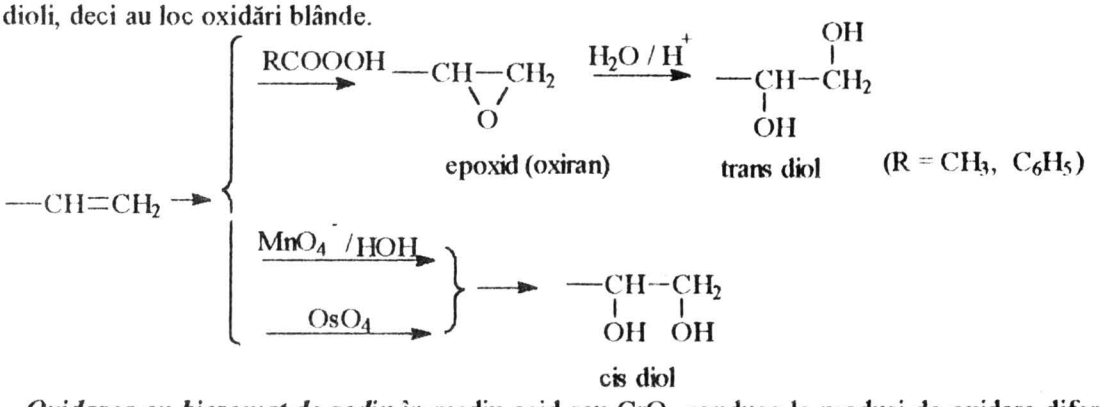
În ceea ce privește adiția (2+2) poate decurge fotochimic sub influența radiațiilor ultraviolete:



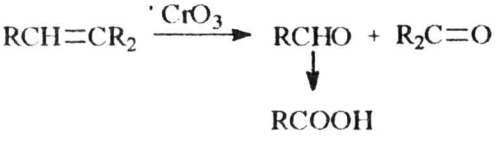
7.5.2. Reacții de oxidare

Produșii de oxidare ai alchenelor diferă în funcție de reactanți și condițiile de lucru.

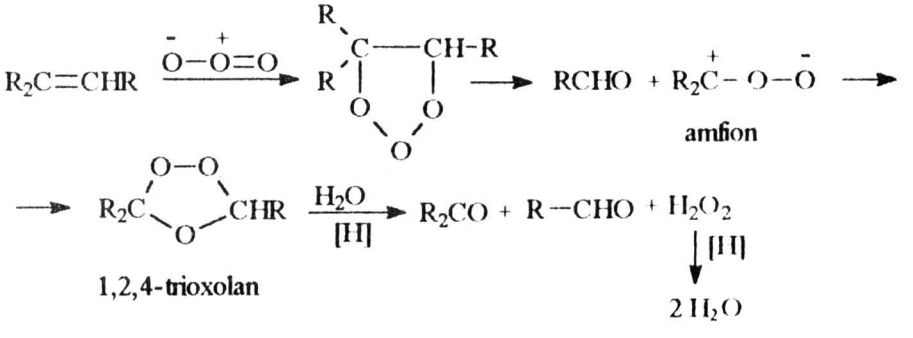
Dacă oxidarea se realizează cu $KMnO_4$ sau OsO_4 se obțin cis dioli; cu H_2O_2 sau peracizi se obțin trans dioli, deci au loc oxidări blânde.



Oxidarea cu bicromat de sodiu în mediu acid sau CrO_3 conduce la produși de oxidare diferiți în funcție de structura alchenei având loc cu degradarea alchenei (scindare oxidativă). Ca urmare a acestui fapt oxidarea cu acest reactiv poate pune în evidență poziția dublei legături:



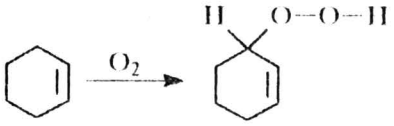
Oxidarea cu ozon conform mecanismului dat de Criegee indică formarea unei ozonide primare (1,2,3-trioxolan) care se descompune cu formarea unei ozonide secundare (1,2,4-trioxolan):



Alchenele se pot autoxida. Autoxidarea este reacția de oxidare a alchenelor cu oxigen sau aer (reacția decurge formal fără un agent oxidant sau catalizator).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

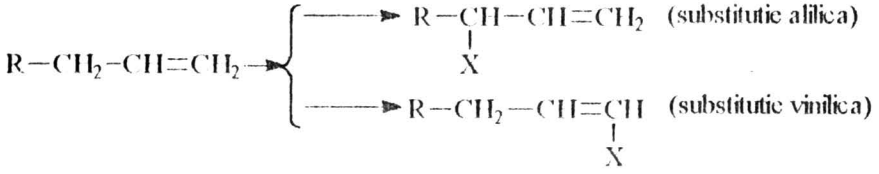
Cercetările au arătat că acest proces este favorizat de inițiatori radicalici, accelerat de lumină, prin urmare are loc printr-un mecanism radicalic înlănțuit:



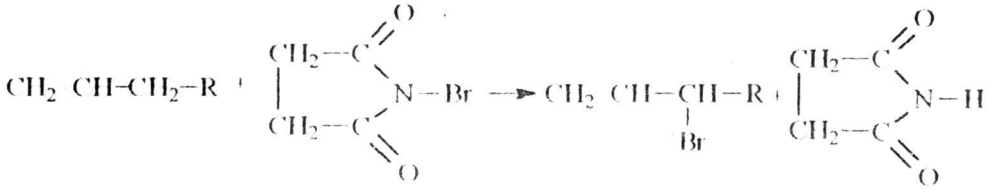
7.5.3. Reacții de substituție

Reacțiile de substituție se pot clasifica și sistematiza în funcție de poziția hidrogenului care se substituie în:

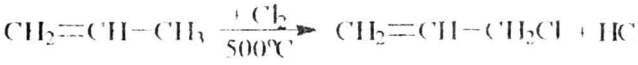
- reacții de substituție în poziție alilică
- reacții de substituție în poziție vinilică



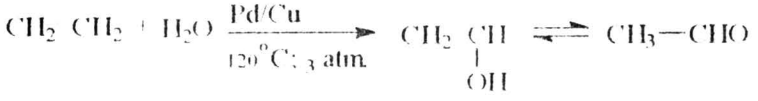
Bromurarea cu N-bromsuccinimidă (NBS) conduce la un derivat bromurat în poziție alilică. Reacția dintre NBS și olefine are loc în tetraclorură de carbon anhidră în prezență de cantități mici de peroxid de benzoil. Reacția decurge după un mecanism de substituție radicalică:

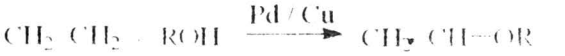


Tot în poziție alilică poate să aibă loc clorurarea cu clor molecular la temperaturi cuprinse între 500-600°C. Mecanismul reacției este de asemenea homolitic:



Ca exemple de reacții de substituție în poziție vinilică menționăm unele reacții (recent evidențiate) ale etenei cunoscute sub denumirea de reacții Wacker care au loc sub influența unor catalizatori pe baza de paladiu și cupru:





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.5.4. Reacţii de izomerizare

Alchenele se izomerizeaza la temperatură în prezenţă de catalizatori acizi sau bazici conducând la alchene termodinamic mai stabile. Astfel, de exemplu, 1-butena conduce la 2-butenă (mai stabilă):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[400^oC]{Al_2O_3} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

7.5.5. Reacţii de polimerizare

Reacţiile prin care mai multe molecule de alchene sau compuşi vinilici se unesc cu formarea unei molecule mai mari numită macromoleculă, sunt cunoscute sub denumirea de reacţii de polimerizare:

nA → (A)n n = grad de polimerizare

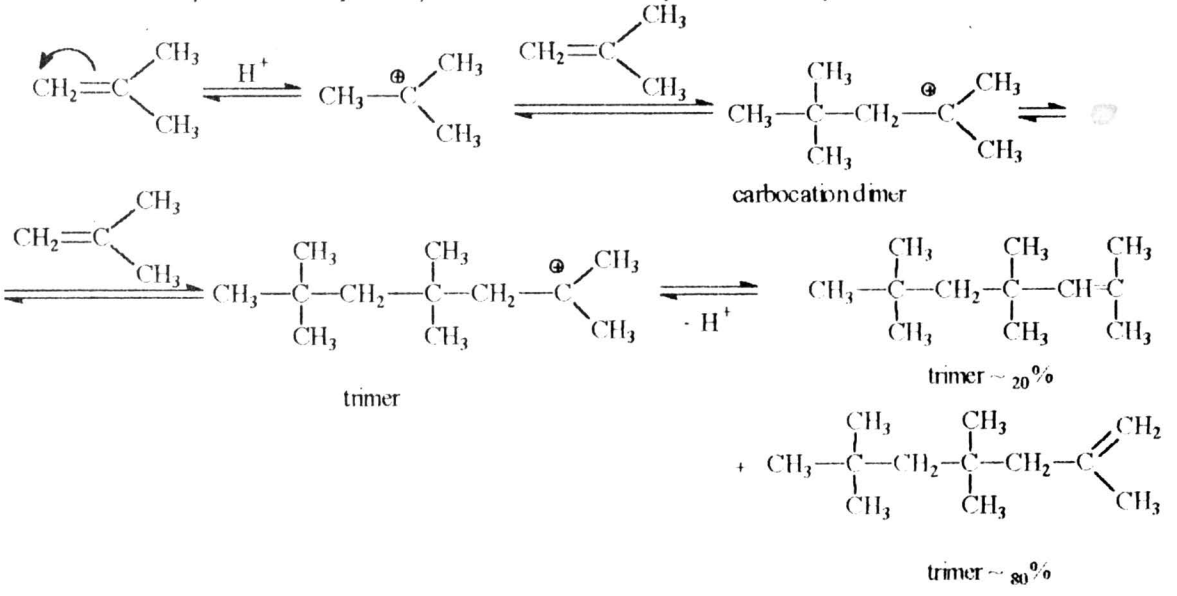
$$CH_2{=}\underset{R}{CH} + CH_2{=}\underset{R}{CH} + CH_2{=}\underset{R}{CH} + \text{-----} \longrightarrow \quad -CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{R}{CH}-$$

Polimerizarea a fost pusă în evidenţă pentru prima dată de către A.M.Butlerov în 1873 la tratarea izobutenei cu acid sulfuric.

Cercetările de început au pus în evidenţă şi au stabilit două tipuri de polimerizări în funcţie de gradul de polimerizare şi anume cele care conduc la polimeri cu grad mic de polimerizare (n = 4, 5, 6...) şi cele care conduc la polimeri - macromolecule - cu grad mare de polimerizare.

În ceea ce priveşte prima posibilitate şi anume obţinerea de polimeri cu grad mic de polimerizare, exemplul clasic studiat a fost cel al izobutenei, mecanismul ionic de tip „pas cu pas" a fost dat de F.C.Whitmore în 1932.

Astfel reacţia are loc în prezenţă de acid sulfuric drept catalizator şi anume:



carbocation dimer

trimer

trimer ~ 20%

trimer ~ 80%

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cercetările au arătat că se polimerizează uşor alchenele cu duble legături marginale de tipul $RCH=CH_2$, $R_2C=CH_2$ deoarece carbocationii care se formează sunt mai stabili; ordinea de stabilitate $R^+_t > R^+_{sec} > R^+_p$.

Cea de a doua posibilitate, obţinerea de polimeri cu grad mare de polimerizare poate avea loc prin mecanisme ionice înlănţuite şi care în funcţie de natura olefinei pot fi (prin lanţuri) cationice sau (lanţuri) anionice.

Iniţierea în cazul polimerizărilor cationice are loc în prezenţă de catalizatori electrofili de tip acizi Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 etc.) şi a urmelor de apă care generează un acid protic complex:

Iniţiere: $AlCl_3 + H_2O \longrightarrow [AlCl_3OH]^-H^+$

$$RCH=CH_2 + [AlCl_3OH]^-H^+ \longrightarrow R-\overset{\oplus}{C}H-CH_3[AlCl_3OH]^-$$

Propagare: $R-\overset{\oplus}{C}H-CH_3[AlCl_3OH]^- + R-CH=CH_2 \longrightarrow R-\overset{CH_3}{\underset{}{C}}H-CH_2-\overset{\oplus}{C}H-R[AlCl_3OH]^-$ s.a.m.d.

Întrerupere: $R-\overset{CH_3}{C}H-\left(CH_2-\overset{R}{C}H\right)_{n-2}CH_2-\overset{\oplus}{C}H[AlCl_3OH]^- \longrightarrow R-\overset{CH_3}{C}H-CH_2-\overset{R}{C}H-CH=CHR + AlCl_3 + H_2O$

Etapele de polimerizare sunt similare cu cele de la polimerizarea pas cu pas a izobutenei dar se diferenţiază prin catalizator şi gradul de polimerizare. De asemenea s-a observat că reacţia decurge foarte bine cu „n" mare, la temperaturi scăzute (-100^0C) ca urmare a faptului că eliminarea protonului cu întreruperea lanţului are loc mai greu.

Cea de a doua posibilitate, polimerizarea prin lanţuri anionice, are loc în prezenţa amidurii de potasiu în amoniac lichid sau a unor compuşi organo-metalici etc.

Unul din monomerii folosiţi este nitrilul acrilic. Astfel amidura de potasiu acţionează asupra monomerului conducând la un carbanion:

$$H_2N^-K^+ + CH_2=CH-CN \longrightarrow H_2N-CH_2-\overset{\ominus}{C}H-CNK^+$$

$$H_2N-CH_2-\underset{CN}{\overset{\ominus}{C}H}K^+ + CH_2=CH-CN \longrightarrow H_2N-CH_2-\underset{CN}{CH}-CH_2-\underset{CN}{\overset{\ominus}{C}HK^+} \text{ s.a.m.d.}$$

Încheierea lanţului are loc prin extragerea unui proton din mediu (amoniac).

Polimerizările prin mecanism radicalic prezintă toate etapele caracteristice reacţiilor radicalice înlănţuite: folosirea iniţiatorilor organici ca de exemplu peroxizi, azoixobutirinitrilul, reactiv Fenton (sulfat FeII / apă oxigenată) s.a., formând lanţuri de tip „cap-coadă", până la consumarea monomerului şi conducând la polimeri înalţi.

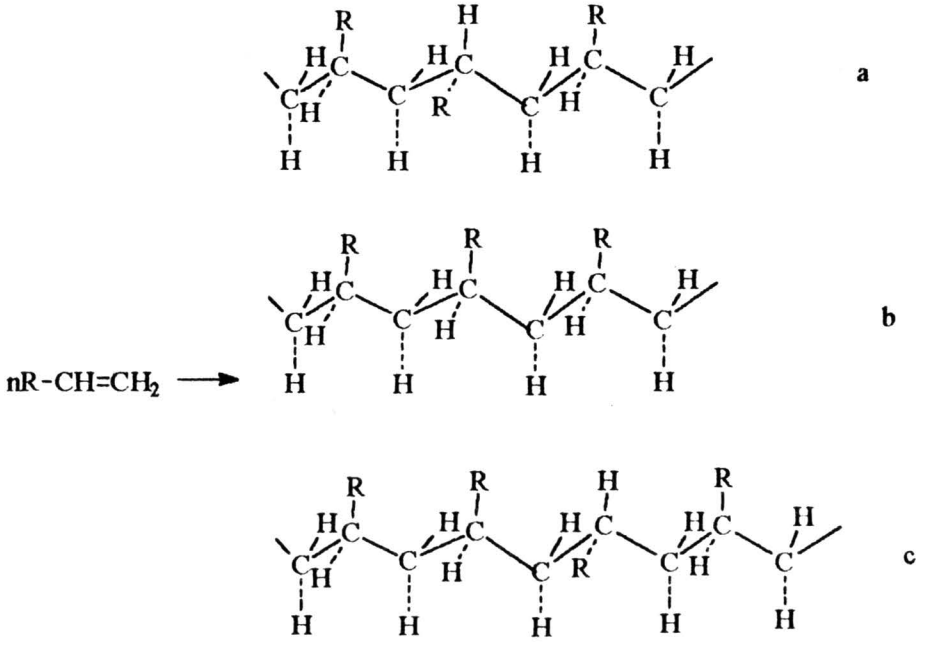
$$R^{\cdot} + CH_2=\underset{R}{CH} \longrightarrow R-CH_2-\underset{R}{\overset{\cdot}{C}H}; \quad R'-CH_2-\underset{R}{\overset{\cdot}{C}H} + CH_2=\underset{R}{CH} \longrightarrow R'-CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{R}{\overset{\cdot}{C}H}$$

Polimerii obţinuţi prin metodele menţionate nu sunt compuşi unitari ci reprezintă amestecul unor molecule cu grade de polimerizare diferite, în consecinţă nu au puncte de topire definite ci intervale de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

topire. Cu ajutorul metodelor fizice s-a pus în evidenţă faptul că moleculele se aranjează în forma unor fibre în care zonele cristaline alternează cu cele amorfe.

În ceea ce priveşte compuşii vinilici şi olefinele aceştia pot forma în prezenţa unor catalizatori ca de exemplu $TiCl_4$ + Et_3Al în atmosferă inertă, prin polimerizare macromolecule care pot prezenta trei tipuri de aranjamente spaţiale conform schemei nr.7.2.:



Schema nr. 7.2.

a – polimeri sindiotactici – configuraţiile atomilor de carbon asimetrici alternează regulat de-a lungul catenei;

b – polimeri izotactici – configuraţiile atomilor de carbon asimetrici sunt identice;

c – polimeri atactici - configuraţiile atomilor de carbon asimetrici variaza la întâmplare de-a lungul catenei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. ALCHINE

Alchinele sunt hidrocarburi nesaturate care conţin în moleculă o legătură triplă carbon-carbon.

8.1. Nomenclatură

Denumirea alchinelor (IUPAC) se formează prin schimbarea terminaţiei numelui alcanului corespunzător din „an" , în „ină"; ca şi în cazul alchenelor se indică poziţia triplei legături prin numerotarea atomilor de carbon. În cazul în care în moleculă există două, trei sau mai multe triple legături se numesc diine, triine, respectiv poliine. Compuşii care conţin în moleculă atât triplă legătură cât şi dublă legătură se numesc „enine".

8.2. Metode de obţinere

Alchinele se pot obţine prin metode industriale şi metode de sinteză ca urmare a importanţei teoretice şi mai ales practice a acestora.

8.2.1. Metode industriale

Acetilena se poate obţine industrial prin hidroliza carburii de calciu (carbid) metodă devenită clasică şi care se foloseşte în continuare în instalaţii de sudură oxiacetilenică. În carbură carbonul se află sub formă C_2^{2-}:

$$\begin{matrix} C^- \\ \vdots\vdots \\ C^- \end{matrix} Ca^{2+} \xrightarrow{HOH} \begin{matrix} CH \\ \vdots\vdots \\ CH \end{matrix} + Ca(OH)_2$$

De asemenea acetilena se poate obţine din elemente precum şi din metan:

$$2C + H_2 \underset{\text{r. exoterma}}{\overset{\text{r.endoterma}}{\rightleftharpoons}} C_2H_2 \; ; \quad \Delta H = +55 \text{ Kcal/mol}$$

Echilibrul este deplasat spre dreapta la temperaturi peste 3000°C (arc electric); reacţia are loc prin descărcări electrice între electrozii de cărbune în atmosfera de hidrogen.

O altă metodă industrială de obţinere a acetilenei utilizează ca materie primă metanul:

$$2CH_4 \underset{\text{r. exoterma}}{\overset{\text{r.endoterma}}{\rightleftharpoons}} C_2H_2 + 3H_2 \; ; \quad \Delta H = +95{,}5 \text{ Kcal/mol}$$

Reacţia de obţinere a acetilenei este un proces endoterm - necesită o cantitate de energie mare,de aceea se foloseşte o cantitate mai mare de metan care prin ardere furnizează energia necesară (principiul arderii parţiale); randamente mai bune în acetilenă se pun în evidenţă în jur de 1300-1500°C, la această temperatură însă sistemul cel mai stabil termodinamic este $2C + H_2$, deci poate avea loc descompunerea acetilenei în elemenete. Pentru a împiedica această descompunere gazele sunt răcite brusc, iar acetilena se izolează prin dizolvare în apă sau în N-metil-pirolidonă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8.2.2. Metode de sinteză

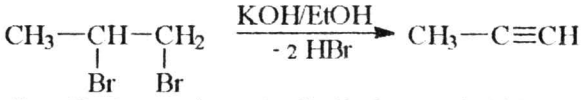
Alchinele se pot obține în laborator prin:

- reacții de eliminare
- reacții cu transpoziție
- reacții de izomerizare
- reacții de alchilare

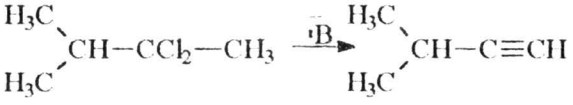
8.2.2.1. Reacții de eliminare

Eliminare de hidracid

Eliminarea a două molecule de hidracid dintr-un derivat dihalogenat vicinal în prezență de baze tari ca de exemplu hidroxid de poatsiu în etanol sau terț-butoxid de potasiu în dimetilsulfoxid sau amidură de sodiu în amoniac lichid, conduce la o alchină:

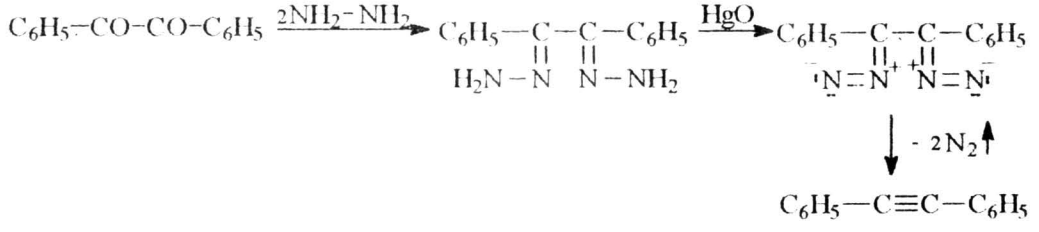


În cazul derivaților dihalogenați geminali eliminarea de hidracid are loc cu formare, mai ales, de alchine terminale:



Eliminare de oxigen

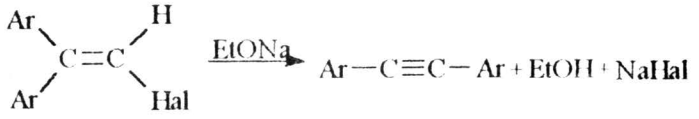
Dicetonele conduc în prezența de hidrazină la bis-hidrazone care apoi în prezență de oxid de mercur formează bis-diazoderivați ; prin eliminarea azotului se formează o triplă legătură:



Plecând de la benzil se obține difenilacetilena (tolanul)

8.2.2.2. Reacții de transpoziție

1,1-Diaril-2-haloetilenele se transformă în diarilacetilenă în prezență de baze tari (KOH, NaOH, NH_2Na):



Mecanismul acestei reacții (transpoziția Fritsch) are loc în modul următor:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8.2.2.3. Reacţii de izomerizare

Alchinele marginale (terminale) se pot transforma în alchine interne (tripla legătură în interiorul catenei) prin încălzire în prezenţă de baze:

$$CH_3-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{HO^-} CH_3-CH=C=CH_2 \xrightarrow{HO^-} CH_3-C\equiv C-CH_3$$

8.2.2.4. Reacţii de alchilare

Halogenurile de propargil reacţionează cu compuşii organo-magnezieni conducând la alchine substituite. De fapt metoda reprezintă o posibilitate de creştere a catenei hidrocarbonate:

$$CH_3\equiv C-CH_2Br + RMgBr \xrightarrow{Et_2O} CH\equiv C-CH_2-R + MgBr_2$$

În mod similar se pot obţine acetilene substituite prin alchilarea acetilurilor cu derivaţi halogenaţi (SN).

$$CH\equiv CH \xrightarrow{NaOH} CH\equiv C^-\,Na^+ \xrightarrow[-NaCl]{R-CH_2Cl} CH\equiv C-CH_2-R$$

8.3. Proprietăţi fizice

Alchinele C_2-C_4 sunt gaze, densitatea şi indicele de refracţie sunt mai mari decât cele ale alchenelor cu acelaşi număr de atomi de carbon. Prezintă o proprietate interesantă comparativ cu alchenele şi respectiv alcanii, şi anume o solubilitate mai mare în apă (un volum de acetilenă se solvă într-un volum egal de apă la 20°C şi presiune atmosferică).

În ceea ce priveşte structura – atomii de carbon din acetilena au hibridizare „sp"; cei patru atomi sunt coliniari.

Ţinând seama de geometria moleculei atacul reactanţilor are loc la legăturile π şi apoli la legăturile σ.

În spectrul IR alchinele prezintă vibraţii de întindere $\nu_{C\equiv C}$ la 2100-2140 cm^{-1} pentru cele cu triplă legătură marginală şi 2190-2260 cm^{-1} pentru cele cu triplă legătură în interiorul catenei , iar la 3270-3300 cm^{-1} $\nu_{\equiv C-H}$. De asemenea prezintă vibraţii de deformaţie $\delta_{\equiv C-H}$ care se pun în evidenţa la 600-700 cm^{-1}.

În spectrul ^{1}H-RMN semnalul caracteristic protonilor apare la valori δ cuprinse între 1,7-3,3 ppm.

8.4. Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice ale alchenelor pot fi sistematizate în modul următor:

- reacţii de adiţie, cicloadiţie şi poliadiţie

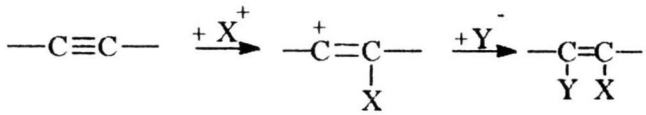
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- reacţii ale grupelor metinice
- reacţii în poziţii propargilice
- reacţii de oxidare.

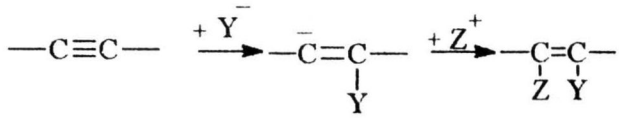
8.4.1. Reacţii de adiţie, cicloadiţie şi poliadiţie

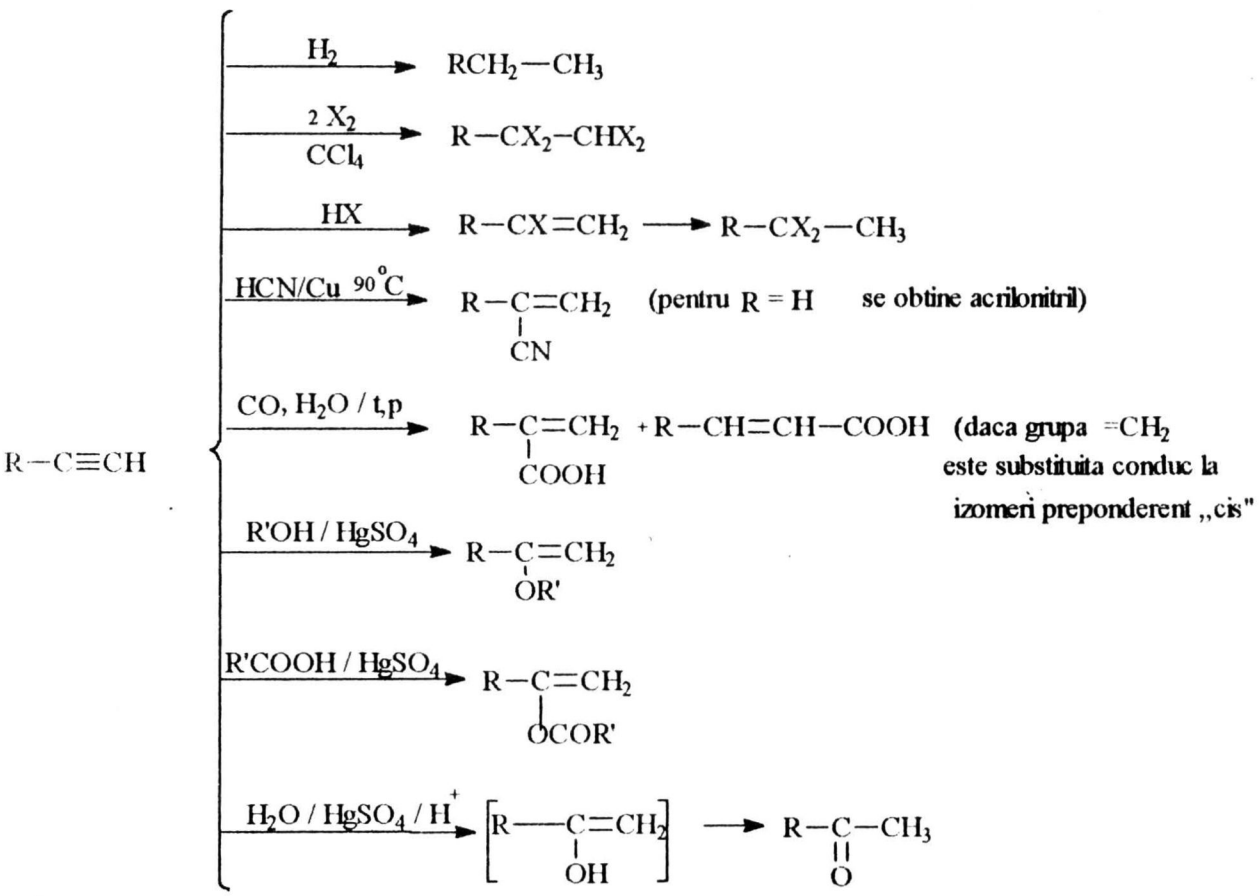
8.4.1.1. Reacţii de adiţie

Cele mai frecvente reacţii de adiţie ale alchinelor sunt adiţiile electrofile:

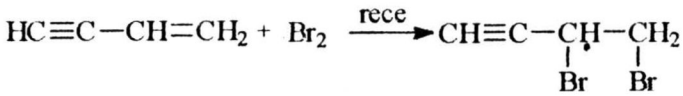


Mai uşor conduc la compuşi de adiţie nucleofile:





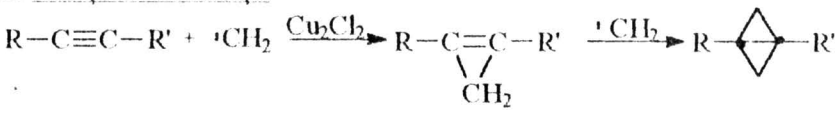
Dacă în molecula alchinei există şi o dublă legătură deci este vorba despre o „enină" ca de exemplu:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atacul halogenului în cazul de față, bromul, are loc la dubla legătură.

8.4.1.2. Reacții de cicloadiție



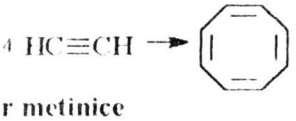
Metilena sau carbena $:CH_2$ care se obține în situ prin descompunerea fotochimică a diazometanului conduce prin reacție cu o alchină la ciclopropenă. Prin descompunerea cloroformului în prezență de baze puternice se formează diclorcarbenă care prin reacție cu alchine conduce la diclorociclopropenă mai stabilă.

8.4.1.3. Reacții de poliadiție

În prezența catalizatorilor de clorură de amoniu și clorură cuproasă acetilena se dimerizează conducând la vinil-acetilenă (Niewland 1931) cel mai simplu reprezentant al eninelor, compus foarte reactiv:

Prin încălzirea acetilenei la 600-800°C se formează benzen (randament 30%), în prezență de - catalizatori trifenilfosfină - carbonil de nichel $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ la 60°C conduce la benzen cu randament 80% (Reppe 1948); alchinele substituite conduc la amestecuri de benzen substituit.

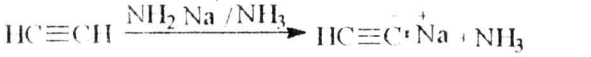
În prezență de cianură de nichel ($Ni(CN)_2$) sau acetilacetonat de nichel are loc tetramerizarea acetilenei cu formarea ciclooctatetraenei - COT - (Reppe 1948):



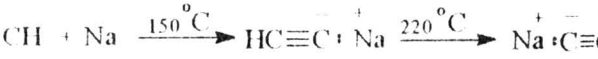
8.4.2. Reacții ale grupelor metinice

8.4.2.1. Formarea de acetiluri

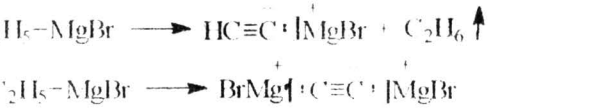
Atomul de hidrogen din acetilenă și respectiv din alchinele terminate are caracter acid consecință a hibridizării sp; prin tratarea acestora cu baze tari, ca de exemplu: amidură de sodiu în amoniac lichid se formează ionul acetilură:



Prin încălzirea acetilenei cu sodiu metalic se formează la 150°C acetilură monosodică, iar la 220°C disodică:

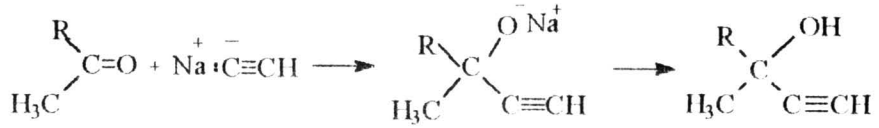


Prin încălzirea acetilenei sau alchinelor marginale cu compuși organo magnezieni (Grignard) se obțin mono și respectiv diacetiluri:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acetilurile alcaline şi alcalino-pământoase au caracter ionic pronunţat; sunt compuşi incolori stabili la cald, se descompun uşor cu apa conducând la alchina iniţială şi baza respectivă. Sunt folosite mult în sinteza organică datorită reacţionabilităţii, astfel prin reacţia cu compuşii carbonilici se obţin alcooli acetilenici:



În prezenţa acetonei din alcoolul acetilenic se poate obţine printr-o serie de transformări în continuare, izopren.

Dacă se tratează acetilena sau alchinele terminale cu o soluţie de cupru monovalent se formează un precipitat roşu de acetilură de Cu(I):

$$HC{\equiv}CH \rightarrow Cu\text{-}C{\equiv}C\text{-}Cu$$

În mod similar se obţine acetilură de argint (barbotarea acetilenei într-o soluţie amoniacală de azotat de argint) un precipitat alb-gălbui.

Acetilurile metalelor tranziţionale (de cupru şi argint) sunt stabile în mediu apos, colorate şi instabile la cald. Prin încălzire explodează.

8.4.2.2. Reacţia cu aldehida formică

În ceea ce priveşte reacţia cu formaldehida aceasta are loc în condiţii diferite şi anume: adiţia formaldehidei este catalizată de acetilura de cupru conducând într-o primă fază la alcool propargilic şi apoi la 1,4-butindiol:

$$HC{\equiv}CH + CH_2O \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[110^{\circ}C\ /\ 5\ at]{CH_2O} HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

Reacţia poate fi considerată un proces important industrial (Reppe 1945).

8.4.3 Reacţii în poziţia propargilică

Poziţia propargilică vecină cu tripla legătură este reactivă similar cu poziţia alilică din alchene.:

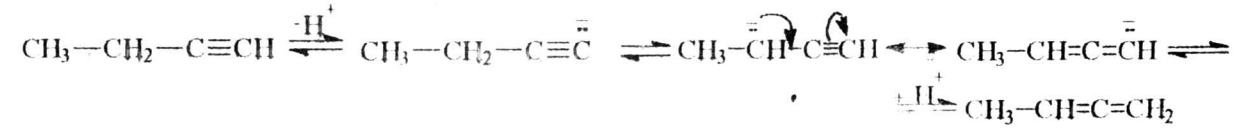
$$R\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH$$

↑ poziţie propargilică

Prin tratarea alchinelor marginale cu baze se obţin într-o primă etapă alene şi apoi alchine cu triplă legătură în interiorul catenei.

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}C{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

Reacţia are loc la anionul propargilic care este un anion conjugat comun cu al alenei:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alena reacționează în continuare cu baza conducând conform mecanismului,în cazul de față, la 2-butină.

$$CH_3-CH=C=CH_2 \xrightleftharpoons{-H^+} CH_3-\ddot{C}=C=CH_2 \xrightleftharpoons{+H^+} CH_3-C\equiv C-CH_3$$

Halogenurile de propargil terțiare suferă o izomerizare similară

8.4.4. Reacția de oxidare

Reacțiile de oxidare ale alchinelor sunt parțial asemănătoare cu cele ale alchenelor ; tripla legătură este oarecum mai stabilă la oxidare decât dubla legătură.

În prezența de permanganat de potasiu în mediu alcalin la temperatura ambiantă, alchinele se oxidează cu formare de doi acizi:

$$R-C\equiv CR' \xrightarrow{KMnO_4 / HO^-} R-COO^- + R'-COO^- \xrightarrow{2H^+} RCOOH + R'COOH$$

În cazul: $RC\equiv CH \longrightarrow RCOOH + [HCOOH] \xrightarrow{\text{Oxidare}} CO_2 + H_2O$

În mediu neutru se transformă în dicetone:

$$R-C\equiv CR' \xrightarrow{\text{oxidare}} RCO-CO-R'$$

În prezență de ozon, în funcție de condițiile de lucru se pot obține ca produși intermediari hidroperoxizi, α-dicetone, anhidride; prin continuarea oxidării se obțin acizi. Cu dioxidul de seleniu în mediu acid are loc oxidarea selectivă conducând la α-cetoacizi (pentru alchinele terminale):

$$R-C\equiv CH \xrightarrow{SeO_2 / H^+} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$$

Interesantă este oxidarea acetilenelor în prezență de clorură de Cu(I) cu aer sau cu fericianură de potasiu cu formare de diine sau poliine:

$$Ar-C\equiv CH \xrightarrow{Cu^+ / \text{oxid.}} Ar-C\equiv C-C\equiv C-Ar$$

O variantă mai nouă folosește sărurile de Cu(II) în piridină:

$$R-C\equiv CH \xrightarrow{Cu(II)Py} R-C\equiv C-C\equiv C-R$$

Metoda a fost folosită cu bune rezultate la obținerea de poliine ciclice.

Cu ajutorul complexului CrO_3/Py poate avea loc oxidarea poziției propargilice conducând la α-cetoacetilene:

$$R-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{CrO_3/Py} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C\equiv CH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Importanţa acetilenei şi respectiv a alchinelor rezultă din reacţiile menţionate mai sus. Reactivitatea deosebită scoate în evidenţa largile aplicaţii din diverse domenii pe care le pot avea.

Menţionăm însă pe de o parte că alchine relativ simple au fost identificate în spaţiul interstelar ca de exemplu: $HC{\equiv}CH$; CH_3-$C{\equiv}CH$; $HC{\equiv}C$-CN; CH_3-$C{\equiv}C$-CN ş.a., iar pe de altă parte s-au constatat că într-o serie de plante există unele alchine interesante ca de exemplu:

CH_3-$C{\equiv}C$-$C{\equiv}C$-$C{\equiv}C$-$C{\equiv}C$-$C{\equiv}C$-$CH{=}CH_2$ pentainena izolată din floarea soarelui.

De asemenea unele alchine naturale au proprietăţi biologice ca de exemplu: fungicide, antibacteriene, hipnotice ş.a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9. HIDROCARBURI AROMATICE

9.1. Clasificare

Hidrocarburile aromatice – poliene ciclice cu duble legături cu conjugare neîntreruptă în tot inelul, formează o serie vinilogă în care termenul superior diferă de cel inferior printr-o grupă -CH=CH-. Aceste hidrocarburi au formula generală $[CH]_n$ şi se numesc:

$[CH]_4$ — [4]anulena — ciclobutadiena

$[CH]_6$ — [6]anulena — benzen

$[CH]_8$ — [8]anulena — ciclooctatetraena

Unele anulene, ca de exemplu ciclobutadiena, ciclooctatetraena ş.a. au caracter nesatura; ciclohexatriena, [6]anulena (benzenul), are caracter aromatic, fiind termenul reprezentativ al acestui tip de hidrocarburi şi anume al hidrocarburilor aromatice.

În ceea ce priveşte clasificarea menţionăm:

- hidrocarburi aromatice mononucleare şi
- hidrocarburi aromatice polinucleare.

La subcapitolul hidrocarburi aromatice polinucleare este prezentată clasificarea sistematică a acestora din urmă. De asemenea menţionăm faptul că de cele mai multe ori benzenul se reprezintă grafic prin una din structurile de tip Kekule, precum şi printr-un inel înscris într-un hexagon regulat ceea ce nu este corect pentru polienele cu inele condensate de tipul naftalinei care ar sugera că în naftalină ar exista $2 \times 6 = 12$ e⁻ π, de aceea este bine să se evite folosirea acestora.

9.2. Hidrocarburi aromatice mononucleare

Benzenul $(CH)_6$ - hidrocarbura tipică şi de bază din seria compuşilor aromatici - anulene cu caracter aromatic – a fost descoperit de M.Z.Faraday în 1825 în lichidul depus din gazul de iluminat şi ulterior în 1934 de către E.Mitscherlich prin decarboxilarea acidului benzoic.

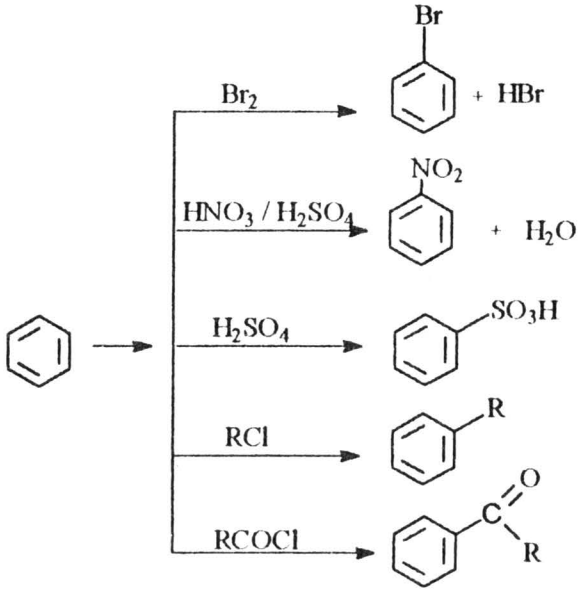
Compuşii aromatici s-au obţinut iniţial din substanţe naturale aromate (de unde şi denumirea) ca de exemplu din arborele Styrax benzoin numit şi smirnă sau benzoe, din balsamul de Tolu izolat din unele plante sud-americane ş.a. Izolarea benzenului din gudroanele cărbunilor de pământ de către A.W.Hofmann, din petrolul românesc de către P.Poni şi I.Edeleanu l-a făcut uşor accesibil.

Ţinând seama de formula brută, C_6H_6, a benzenului s-au pus numeroase probleme privind structura şi respectiv relaţia structură-proprietăţi permiţând o uriaşă dezvoltare a chimiei organice teoretice şi a unor nenumărate aplicaţii practice constituind un domeniu extrem de fertil. Analizând

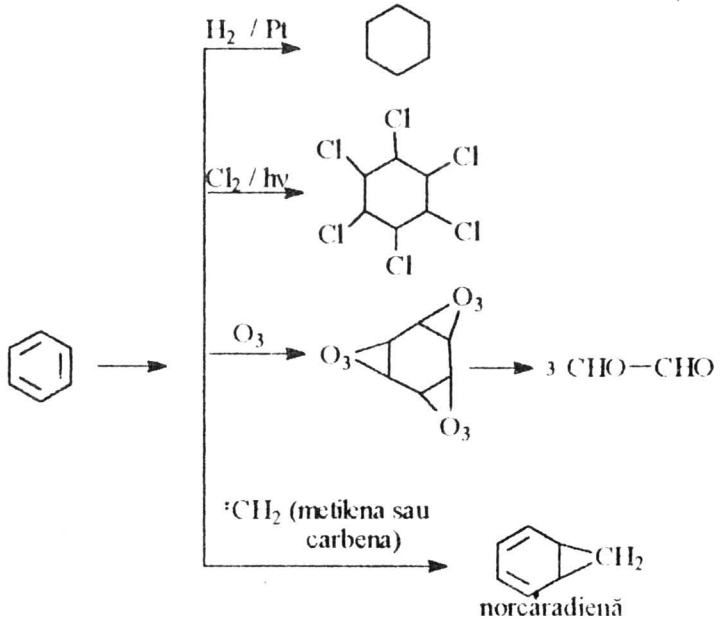
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comparativ hidrocarburile conţinând şase atomi de carbon, benzenul s-a dovedit a fi un compus foarte stabil având caracter saturat şi anume: nu se oxidează cu permanganat de potasiu, nu reacţionează cu apa de brom, cu acizii clorhidric sau bromhidric.

Pe de alta parte punerea în evidenţă a benzenului în gudroanele cărbunilor de pământ (Hofmann) a dat posibilitatea cercetării acestuia precum şi a derivaţilor lui conducând la ideea existenţei unui caracter saturat – un aşa numit caracter aromatic (Kékulé) care s-a atribuit ca urmare a unei comportări deosebite evidenţiate prin uşurinţa şi preferinţa de a da reacţii de substituţie (halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare ş.a) conform schemei:

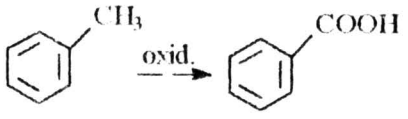


Pe de altă parte benzenul dă şi reacţii de adiţie dar în condiţii mai energice comparativ cu cele de substituţie. Astfel se poate hidrogena, halogena, oxida cu ozon ş.a. după schema prezentată mai jos:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Stabilitatea mare a inelului benzenic se poate pune în evidenţă şi prin comportarea la oxidare a unui alchilbenzen, de exemplu a toluenului care conduce la acid benzoic:



De asemenea este de menţionat şi influenţa acidifiantă a inelului aromatic asupra unor grupe funcţionale grefate pe nucleu ca de exemplu: creşterea caracterului acid al fenolului şi a acidului benzoic şi scăderea caracterului bazic al anilinei.

Pornind de la datele experimentale, Kékulé a avut intuiţia genială de a reprezenta benzenul sub forma unei formule ciclice. Evident, au fost aduse argumente privind imperfecţiunea reprezentării formulate de Kekule dar aceasta s-a dovedit a fi o formulare care a fost preluată, folosită şi care a permis o dezvoltare uriaşă a chimiei.

Deşi s-au făcut numeroase propuneri privind structura benzenului ca de exemplu:

benzen Dewar benzen Ladenburg benzen Claus benzvalena

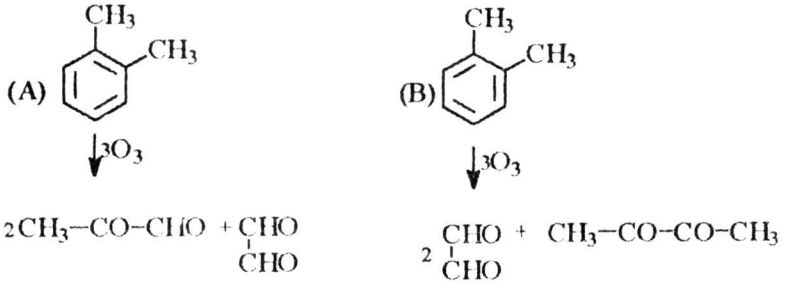
formularea dată de Kekule a rămas în continuare cea utilizată.

Interesant este faptul că trei dintre structurile prezentate (benzenul Dewar, Ladenburg şi benzvalena) au fost sintetizate, sunt compuşi neplanari şi constituie izomeri de valenţă ai benzenului.

Kekule pentru a putea înlătura o altă neconcordanţă formulată, menţionează că de fapt benzenul reprezintă un echilibru între două structuri echivalente în echilibru dinamic:

A B

argumentul său fiind produşii de ozonoliză ai o-xilenului.



Teoretic ar fi trebuit să se obţină fie glioxal şi metilglioxal, fie glioxal şi diacetil. Produşii de ozonoliză practic ai o-xilenului sunt următorii: trei molecule de glioxal, două de metilglioxal şi una de diacetil. Ulterior s-a ajuns la concluzia că acestea sunt structuri mezomere şi nu în echilibru. Acest fapt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

înseamnă că o-xilenul se comportă în reacție ca și cum ar fi un amestec de A și de B; de asemenea în acest mod s-a putut confirma și faptul că nu există decât trei derivați disubstituiți ai benzenului (orto, meta și para).

Faptul că benzenul prezintă un singur izomer monosubstituit a condus la concluzia că atomii de carbon și respectiv de hidrogen sunt echivalenți.

Analiza cu raze X a benzenului cristalizat, difracția de electroni a benzenului în stare de vapori, spectrele IR ș.a. au stabilit ca lungimea legăturilor de C-C este egală cu 1,39 Å, iar unghiul este de 120°. Ca urmare benzenul se prezintă sub forma unui hexagon regulat și plan având o simetrie hexagonală (nu trigonală dacă legăturile duble și simple ar avea valorile normale).

Pe de altă parte studiile căldurilor de hidrogenare comparative pentru ciclohexenă, ciclohexadienă și respectiv ciclohexatrienă stabilesc conform datelor experimentale (teoretic căldura de hidrogenare a benzenului ar trebui să fie de circa 85,8 kcal/mol), că valoarea acesteia este de 49,8 kcal/mol, deci benzenul este mai stabil cu 36 kcal/mol valoare care de fapt reprezintă energia de conjugare a acestuia.

Rezultatele obținute folosind metoda orbitalilor moleculari (OM) cât și cele constatate prin metoda legăturilor de valență (LV) au condus la aceeași concluzie și anume: fiecare atom de carbon are un orbital nehibridizat, p, de formă bilobară ocupat de un electron care se poate întrepătrunde în mod egal cu orbitalii vecini dând naștere la orbitali moleculari extinși cuprinzând toți atomii inelului conform figurii de mai jos:

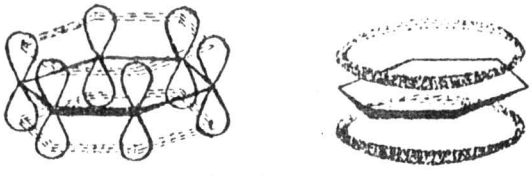


Fig.nr. 9.1. Structura benzenului

Cercetări mai noi (S.S.Shaik 1985) menționează că în benzen cei șase electroni π sunt puternic localizați la cei șase atomi de carbon (în vechea concepție electronii π sunt delocalizați), iar energia σ tinde să uniformizeze legăturile C-C din sistemele aromatice, încât structura reală a moleculei depinde de dominarea efectului π sau σ.

Comportarea deosebită a benzenului este evident o consecință a structurii sale a așa numitei aromaticități care poate fi sistematizată succint sub forma următoarelor condiții:

- compușii aromați trebuie să conțină o conjugare neîntreruptă
- să prezinte o structură plană (consecință a conjugării) și
- să posede un număr de (4n + 2) electroni π – regula lui Hückel.

Această regulă prevede caracter aromatic pentru toate sistemele ciclice polienice plane care conțin un număr de (4n +2)eπ; regula menționată a scos în evidență și a prevăzut existența a numeroși compuși aromatici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.3. Metode de preparare

9.3.1. Metode industriale

Hidrocarburile aromatice se pot obține din compușii naturali și anume din gudroanele cărbunilor de pământ din diversele fracțiuni în funcție de intervalul temperaturilor de fierbere.

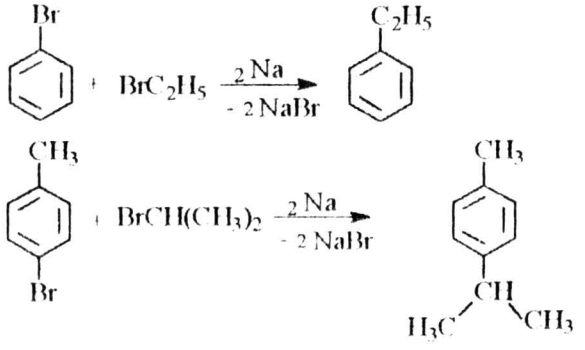
O altă posibilitate constă în obținerea din petrol. Aproape 90% din totalul hidrocarburilor aromatice obținute pe plan mondial , în prezent se prepară prin procese de reformare catalitică, prin cracare termică sau prin procese de conversie.

9.3.2. Metode de sinteză

În afară de aceste procedee industriale menționăm posibilitățile de obținere prin:

- reacția Fittig-Wurtz
- reacția Friedel-Crafts

Metoda Fittig-Wurtz constă în aplicarea reacției Wurtz la un amestec de derivat halogenat aromatic și un derivat halogenat alifatic în prezență de sodiu metalic:



p-metilizopropilbenzen (p-cimen)

De fapt reacția are loc cu formarea de compuși organo-metalici aromatici:

$$C_6H_5Br + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaBr$$

$$C_6H_5Na + BrR \rightarrow C_6H_5R + NaBr$$

Metoda Friedel-Crafts este o reacție de alchilare a nucleului benzenic cu derivați halogenați în prezență de clorură de aluminiu drept catalizator.

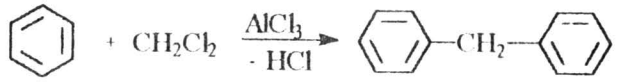
În principiu reacția are loc conform schemei:

Reacția prezintă numeroase variante și anume:

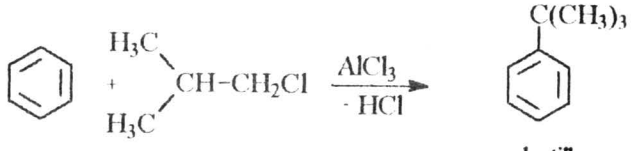
- se poate folosi benzenul sau derivați substituiți ai acestuia cu grupe reactivante;
- ca agenți de alchilare pot funcționa în afara derivaților mono sau di-, polihalogenați și alchene respectiv alcooli alifatici;
- în ceea ce privește catalizatorul acesta poate fi: $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 ș.a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

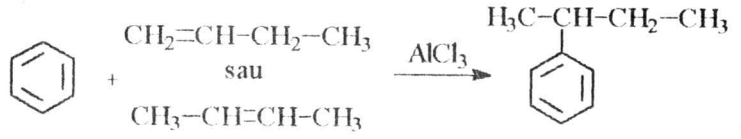
În cele ce urmează sunt prezentate câteva exemple:

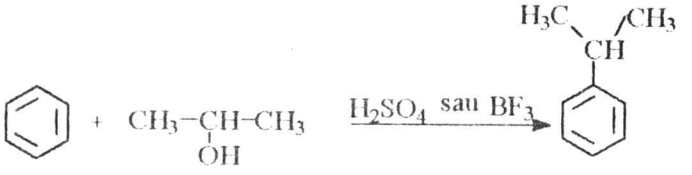


difenilmetan



t - butilbenzen





Mecanismul reacţiei Friedel-Crafts este prezentat la capitolul „Mecanisme de reacţie".

9.4. Proprietăţi fizice

Benzenul este un lichid incolor cu miros caracteristic aromatic cu p.f. 80°C şi p.t. 5,5°C, insolubil în apă, miscibil cu eterul, acetona, alcoolii ş.a.

Alchilbenzenii sunt substanţe lichide sau solide, distilabili, termenii inferiori sunt solubili în alcooli şi hidrocarburi.

Spectrele IR ale benzenului prezintă o serie de benzi de absorbţie caracteristice şi anume: cele pentru vibraţiile de valenţă υ_{CH} din inelul aromatic apar în regiunea 3000-3100 cm^{-1}, trei benzi la (3033, 3071 şi 3091 cm^{-1}); vibraţiile de deformaţie δ_{CH} aromatic prezintă absorbţii intense între 800-1000 cm^{-1}.

În cazul alchilbenzenilor apar şi absorbţiile vibraţiilor de valenţă ale grupelor metil şi metilen din catenele laterale.

În spectrul de ^{1}H-RMN al benzenului datorită curentului de inel protonii aromatici sunt desecranaţi astfel că se constată un singur semnal la δ = 7,24 ppm.

Datorită cuplajelor dintre protonii aromatici, neechivalenţi în alchilbenzenii mono şi disubstituiţi apar semnale între δ = 7,1-7,3 ppm.

Protonii din poziţia benzilică a catenei laterale nefiind influenţaţi de vecinătatea inelului aromatic sunt mai dezecranaţi şi dau semnale de valori normale deplasărilor chimice ale grupelor similare din alcani.

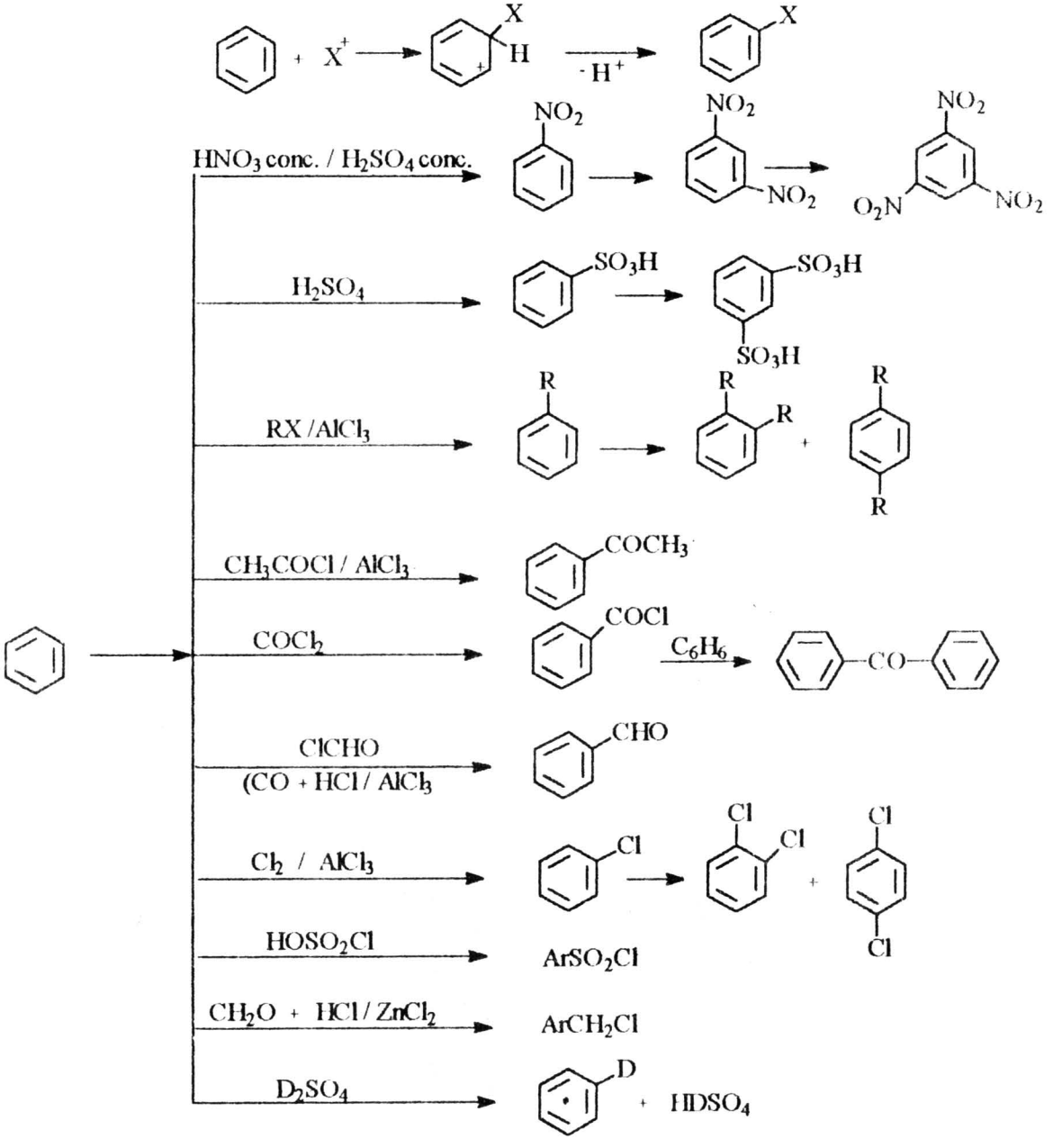
9.5. Proprietăţi chimice

Transformările chimice ale hidrocarburilor aromatice pot fi sistematizate în modul următor:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- reacţii de substituţie aromatică electrofilă
- reacţii de substituţie aromatică nucleofilă
- reacţii de substituţie radicalică
- reacţii de adiţie
- reacţii de cicloadiţie
- reacţii în catene laterale.

9.5.1. Reacţiile de substituţie aromatică electrofilă sunt reacţii tipice ale hidrocarburilor aromatice; în schema de mai jos sunt prezentate o serie dintre acestea cu menţiunea că mecanismele sunt date în cadrul capitolului „Mecanisme de reacţie".



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În ceea ce privește mecanismul reacției, intermediarul reacției este ionul de benzenoniu a cărui formare este lentă și de multe ori determinantă de viteză; eliminarea protonului este o reacție exotermă rapidă (cu excepția reacțiilor reversibile).

Curba variației energiei în cursul substituției electrofile a benzenului prezintă un minim corespunzător intermediarului de reacție, respectiv ionului de benzenoniu așa cum se constată din diagrama energetică a reacțiilor de substituție electrofilă.

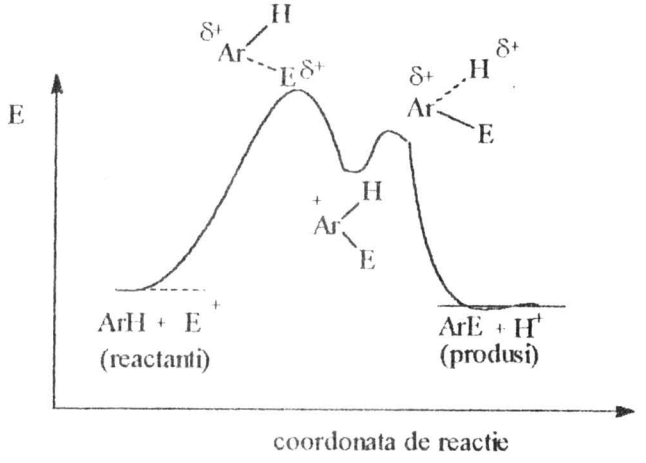


Figura nr. 9.2

Cele două maxime corespund: - primul stării de tranziție cu formarea legăturii σ_{C-E}, cel de al doilea corespunde stării de tranziție în care are loc desfacerea legăturii σ_{C-H} cu formarea benzenului substituit.

Compușii monosubstituiți ai benzenului conduc la compuși di, tri respectiv polisubstituiți.

Orientarea unei noi substituții este determinată de natura primului substituent (cel preexistent în moleculă) și nu de reactant.

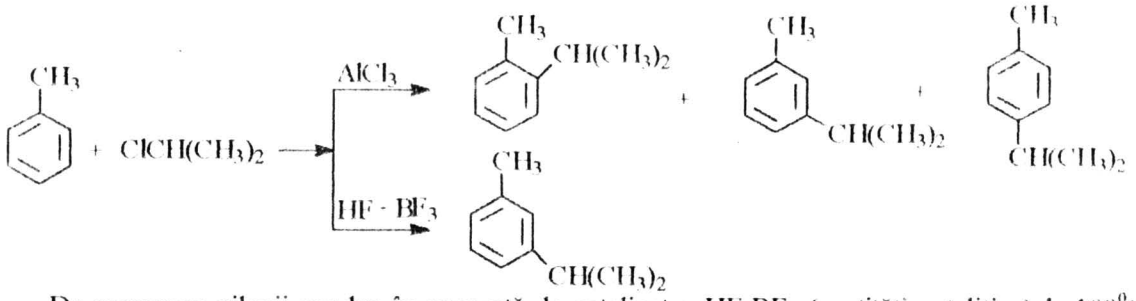
Astfel în cazul în care primul substituent este: alchil, halogen, NH_2, -NHR, -OH, $-OCOCH_3$ cel de al doilea substituent se va orienta preferențial în pozițiile „orto" și respectiv „para" și în același timp va determina o activare a reacțiilor ulterioare.

Substituenți ca: $-NO_2$, $-NR_3$, $-CCl_3$, $-SO_3H$, -CN, -COR, -CHO, -COOH, -COOR vor orienta cea de a doua substituție preponderent în poziția „meta" exercitând în același timp și un efect de dezactivare a reacțiilor de substituire următoare.

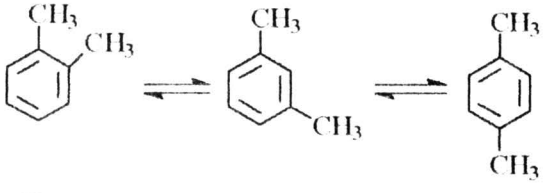
În cazul reacției de alchilare a alchilbenzenilor s-a constatat că în condiții blânde rezultă compușii alchilați în pozițiile orto și respectiv para. În prezență de catalizatori HCl – $AlCl_3$ sau HF – BF_3 se obține un amestec de izomeri orto, meta și para. De exemplu în reacția toluenului cu clorură de izopropil în prezență de $AlCl_3$ se obține 63% derivat orto, 25% para și 13% meta izopropiltoluen .

În prezență însă de catalizator HF – BF_3 se obține exclusiv meta:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

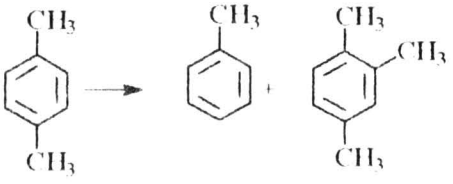


De asemenea xilenii conduc în prezență de catalizator HF-BF_3 (cantități catalitice) la 100°C la amestecul de echilibru termodinamic al celor trei izomeri:



18 % 60 % 22 %

În prezența catalizatorilor care acționează ca acizi tari (HF – BF_3) și în condiții energice au loc reacții de izomerizare ca cele menționate mai sus și disproporționare ca de exemplu obținerea de toluen și 1,2,4-trimetilbenzen din p-xilen ca urmare a reversibilității reacției de alchilare.

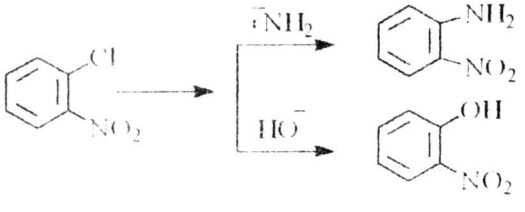


9.5.2. Reacții de substituție aromatică nucleofilă

Reacția de substituție nucleofilă a nucleului benzenic presupune atacul reactantului nucleofil Y^- și eliminarea unui ion hidrură (H^-) foarte bogat în energie:

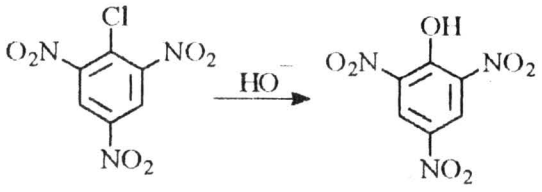
Reacțiile de acest tip sunt rare, dar reacționează uneori în condiții de lucru ușoare, derivații substituiți ai benzenului ca de exemplu clorbenzenul, acidul benzensulfonic ș.a.

Astfel, reacționează ușor clorbenzenul substituit cu grupa nitro în poziția orto sau para:



foarte ușor reacționează 2,4,6-trinitroclorbenzenul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



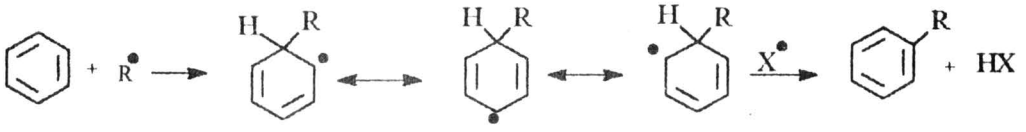
Clorura de picril Acid picric

Spre deosebire de reacţiile de substituţie aromatică electrofilă efectul celor două grupe de substituenţi este inversat şi anume: existenţa unor substituenţi de ordinul II vor determina o activare a nucleului, iar cei de ordinul I o dezactivare a nucleului.

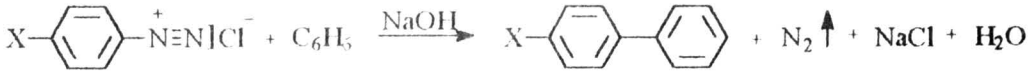
În ceea ce priveşte mecanismul, acesta poate avea ca intermediari anionici , aşa numiţii complecşi J. Meisenheimer, iar în unele cazuri (reacţii de eliminare – adiţie) intermediari de tip arinic (benzin).

9.5.3. Reacţii de substituţie aromatică radicalică

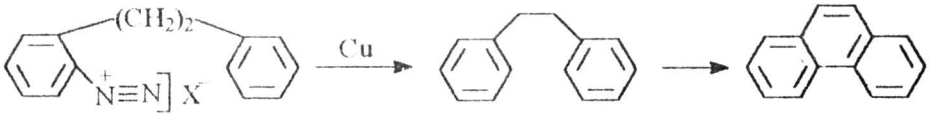
Vor fi menţionate câteva reacţii de substituţie prin mecanism radicalic:



Dintre exemplele clasice de substituţie se pot menţiona: descompunerea sărurilor de diazoniu cu eliminare de azot în prezenţă de hidroxid de sodiu într-un solvent aromatic cu formarea bifenilului:

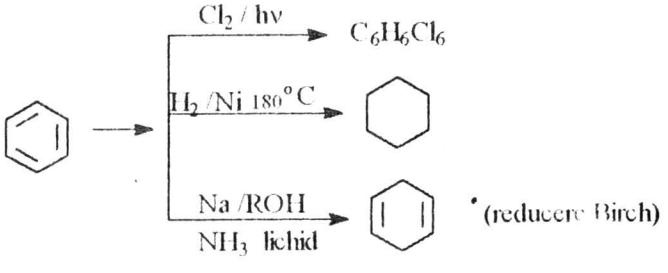


În mod similar poate avea loc obţinerea fenantrenului, reacţia Pschorr, din săruri de diazoniu



9.5.4. Reacţii de adiţie

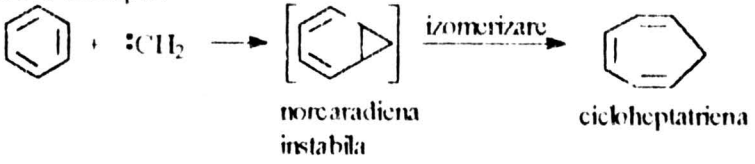
Reacţiile de adiţie menţionate mai înainte, pentru a demonstra că nesaturarea benzenului nu este complet suprimată ci doar atenuată, fapt ce se poate pune în evidenţă prin existenţa acestora dar care au loc în condiţii deosebite şi anume în prezenţa unor reactanţi bogaţi în energie, nu sunt specifice hidrocarburilor aromatice. Se dau mai jos câteva exemple:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.5.5. Reacţii de cicloadiţie

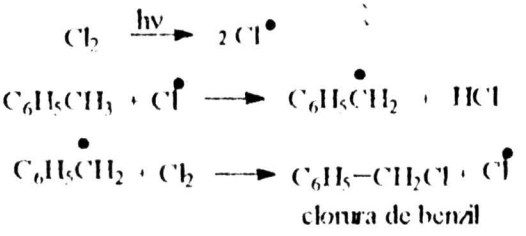
Deşi hidrocarburile aromatice sunt mai puţin reactive decât alchenele sau alcadienele totuşi dau unele reacţii de cicloadiţie fie cu metilena sau carbena, fie cu halogenocarbena conducând la compuşi biciclici. Se dau câteva exemple:



Diclorocarbena se poate obţine in situ din cloroform în prezenţă de t-butoxid de potasiu, iar metilena prin descompunerea fotochimică a diazometanului.

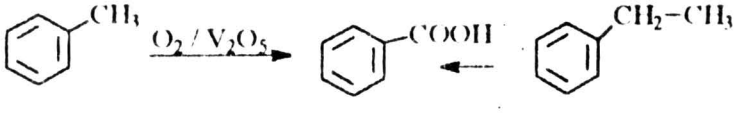
9.5.6. Reacţii în catene laterale

Dintre reacţiile pe care le prezintă benzenul substituit cu o catenă alchilică menţionăm clorurarea toluenului în catenă în prezenţa de clor molecular şi la lumină:

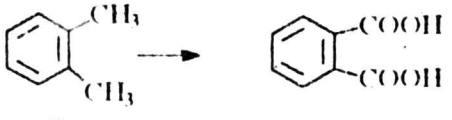


Reacţia poate avea loc în continuare cu formarea clorurii de benziliden şi respectiv a feniltriclormetanului.

În prezenţa unor catalizatori ca de exemplu V_2O_5 toluenul sau etilbenzenul se oxidează la acid benzoic;



sau



o-xilen acid ftalic

Reprezentantul cel mai important al hidrocarburilor aromatice mononucleare este benzenul. Producţia de benzen este foarte mare datorită aplicaţiilor cu totul deosebite pe care le are şi anume circa 75% din totalul fibrelor sintetice, 30% din totalul materialelor plastice şi 66% din totalul diverselor tipuri de cauciuc sintetic, folosesc ca materie primă benzenul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.6. Hidrocarburi aromatice polinucleare

9.6.1. Clasificare

Hidrocarburile aromatice cu mai multe nuclee benzenice pot fi clasificate în modul următor:

- hidrocarburi cu nuclee aromatice izolate ca termen reprezentativ fiind bifenilul
- hidrocarburi cu nuclee aromatice condensate cu anelare liniară (naftalină, antracen, tetracen s.a) numite şi „acene"
- hidrocarburi cu nuclee aromatice condensate cu anelare angulară numite şi „fene" (fenantren, crisen, picen)
- hidrocarburi aromatice pericondensate (piren, coronen)
- fulerene (ca reprezentant fotbalena sau buckminsterfullerena sau pur si simplu fulerena)

Au fost menţionate doar câteva dintre tipurile de hidrocarburi aromatice polinucleare cu menţiunea că numărul acestora este mare implicând diverse tipuri de hidrocarburi.

În principiu multe dintre aceste hidrocarburi se obţin din distilarea gudroanelor cărbunilor de pământ dar şi prin sinteze de laborator.

9.6.2. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu inele izolate

9.6.2.1. Bifenilul termenul reprezentativ al hidrocarburilor aromatice cu inele benzenice izolate se obţine fie prin piroliza benzenului (vapori) la 700°C,

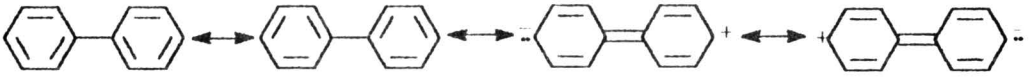
$$C_6H_6 \xrightarrow{700^\circ C} C_6H_5{-}C_6H_5$$

sau prin metoda Ullmann din iodobenzen în prezenţă de cupru metalic:

$$2\,C_6H_5I \xrightarrow{Cu} C_6H_5{-}C_6H_5$$

Bifenilul este foarte stabil din punct de vedere termic şi ca urmare a acestei proprietăţi este utilizat practic ca transportor de căldură (agent termic).

Energia de conjugare a bifenilului este de 74 Kcal/mol deci dublul energiei de conjugare a benzenului ceea ce indică o conjugare slabă între cele două nuclee evidenţiată şi prin structurile limită:



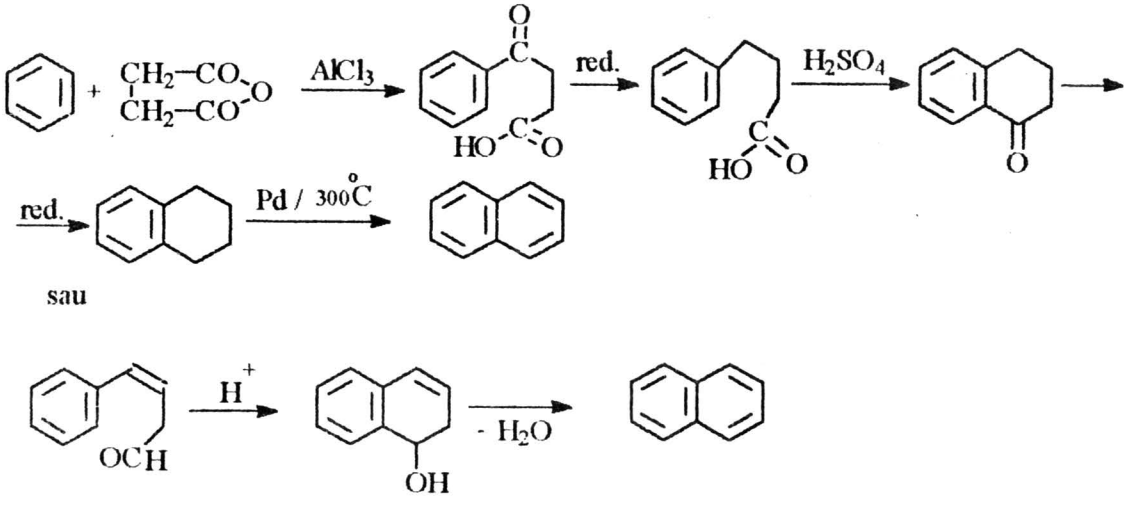
Introducerea unor substituenţi voluminoşi în poziţiile o,o' conduce la devierea de la coplanaritate şi prin urmare datorită împiedicării rotirii libere la apariţia de compuşi asimetrici, scindabili în antipozi optici. O astfel de izomerie este cunoscută sub denumirea de „atropizomerie". Chimic, bifenilul se comportă ca o hidrocarbură aromatică tipică.

9.6.3. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu inele condensate

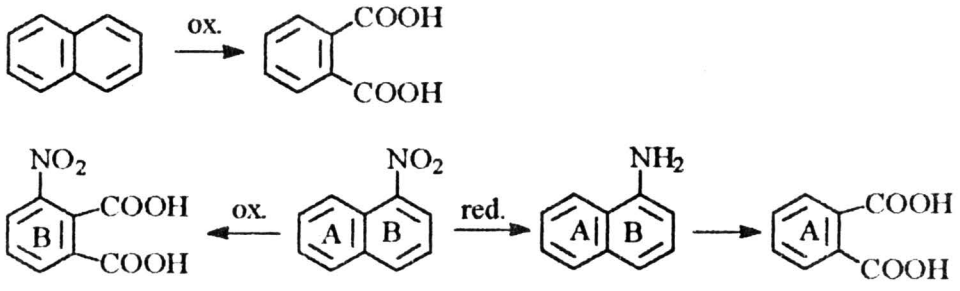
Hidrocarburile aromatice cu anelare liniară, naftalina, antracenul, tetracenul, ş.a, se obţin cum s-a arătat din gudroanele cărbunilor de pământ sau din diverse fracţiuni obţinute la cracarea benzinelor (naftalina).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.6.3.1. Naftalina se poate obţine printr-o sinteză Friedel-Crafts a benzenului cu anhidrida succinică sau într-o altă variantă din aldehida γ-fenilizocrotonică:



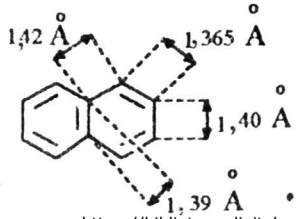
Structura naftalinei a fost pusă în evidenţă prin oxidarea acesteia sau a α-nitronaftalinei:



Grupa nitro (substituent de ordinul II) dezactivează inelul benzenic prin urmare prin oxidarea α-nitronaftalinei se obţine acidul nitroftalic. Prin reducerea α-nitronaftalinei şi respectiv oxidarea α-aminonaftalinei se formează acid ftalic; grupa amino (substituent de ordinul I) activează inelul benzenic; deci naftalina este formată din două inele benzenice având 10 electroni π.

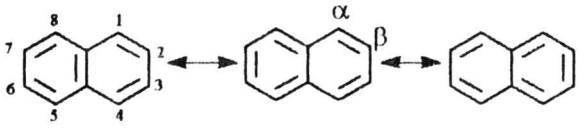
Naftalina se prezintă sub formă de foiţe incolore cu p.t. 80,3°C, sublimă uşor. Naftalina are 10 electroni π (se încadrează în regula lui Hűckel) , iar molecula este plană, distanţele interatomice determinate cu raze X conduc însă la valori diferite aşa cum rezultă din reprezentarea de mai jos; rezultând că naftalina are un caracter aromatic mai slab decât benzenul.

Energia de conjugare este de 61 kcal/mol:

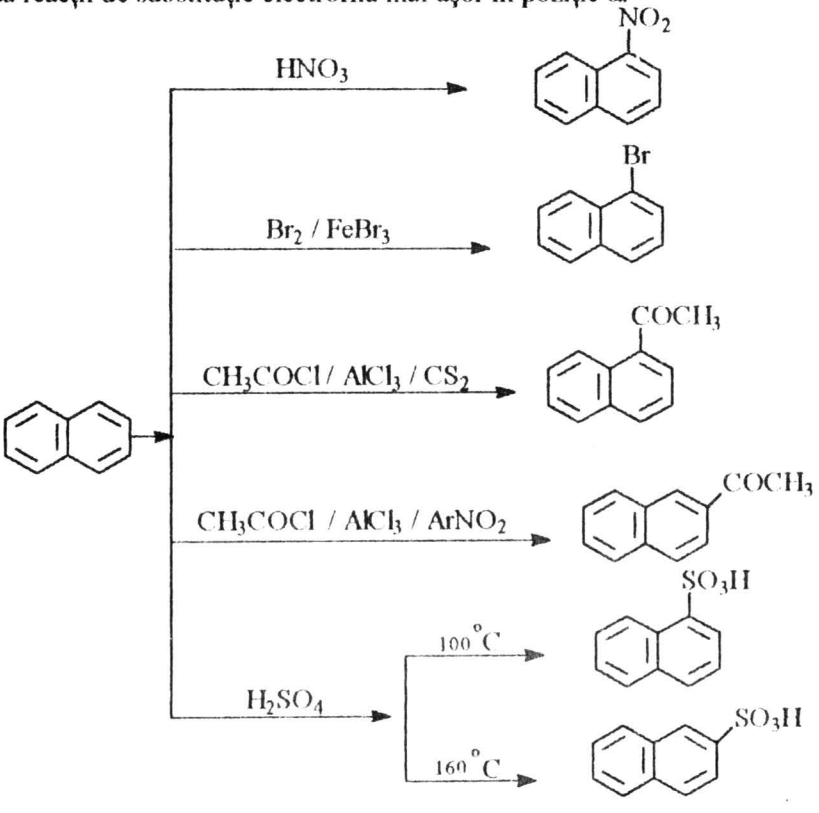


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

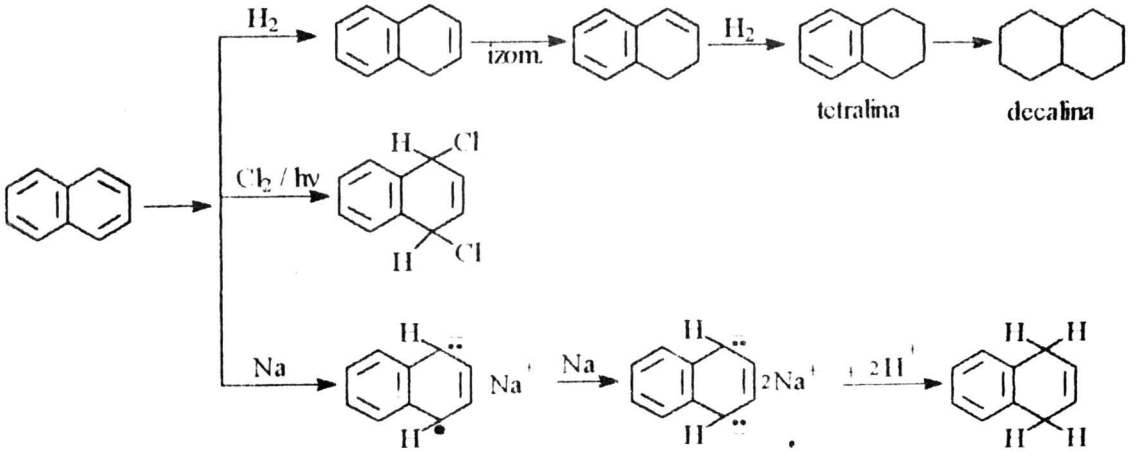
Repartiția celor 10 electroni π ai naftalinei poate fi reprezentată prin următoarele structuri limită:



Naftalina dă reacții de substituție electrofilă mai ușor în poziție α.



Comparativ cu benzenul naftalina dă mai ușor reacții de adiție:

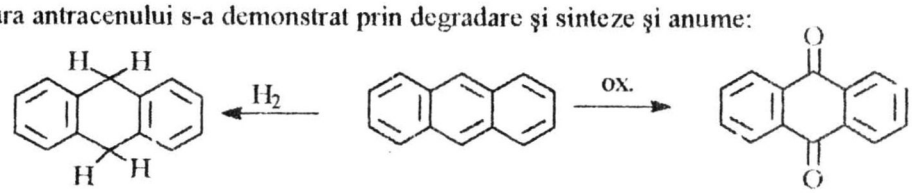


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Naftalina prezintă numeroase şi interesante utilizări dintre care se menţionează: obţinerea anhidridei ftalice în industria plastifiantelor şi răşinilor, α şi β naftolii în industria coloranţilor, tetralina, decalina ca solvenţi.

9.6.3.2. Antracenul, hidrocarbura cu trei nuclee benzenice cu anelare lineară a fost descoperit de Dumas şi Laurent în gudroanele cărbunilor de pământ alături de fenantren.

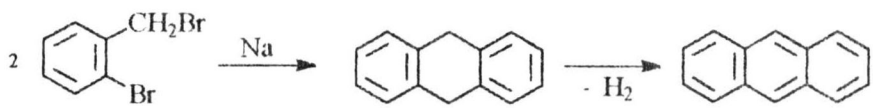
Structura antracenului s-a demonstrat prin degradare şi sinteze şi anume:



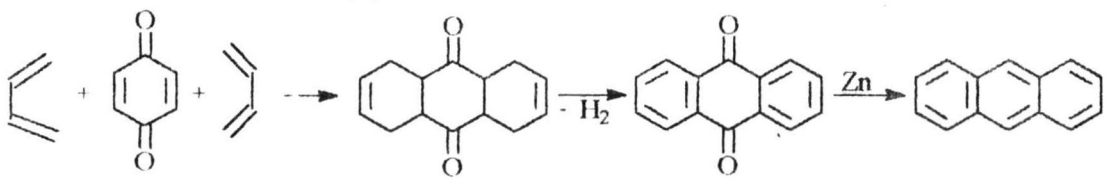
9,10-dihidroantracen antrachinona

Dintre sinteze menţionăm doar două posibilităţi:

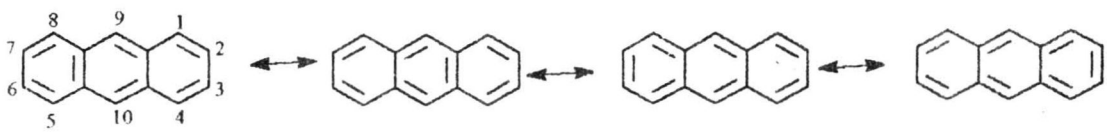
a) din o.-brom-bromură de benzil în prezenţă de sodiu:



b) sinteze dien : butadienă şi p.benzo-chinonă:



Repartizarea celor 14 electroni π se poate reprezenta prin patru structuri limită:

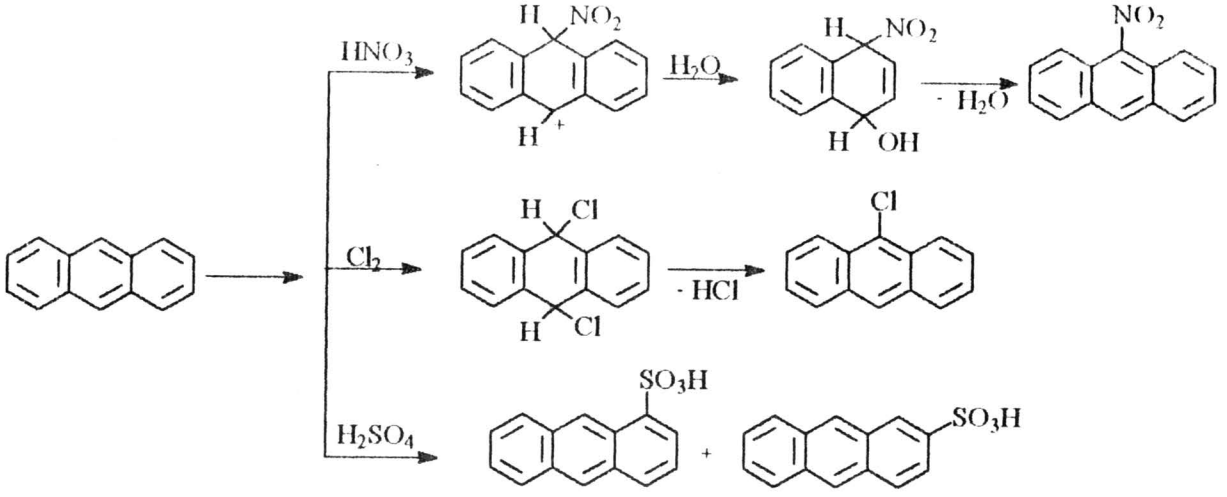


Cercetările cu raze X au dovedit planaritatea moleculei şi diferenţe între distanţele interatomice. Energia de conjugare de 86 Kcal/mol mai mică decât energia a trei nuclee benzenice indică un caracter aromatic mai slab, fapt ce se dovedeşte prin unele reacţii pe care le prezintă, ca de exemplu cele de cicloadiţie.

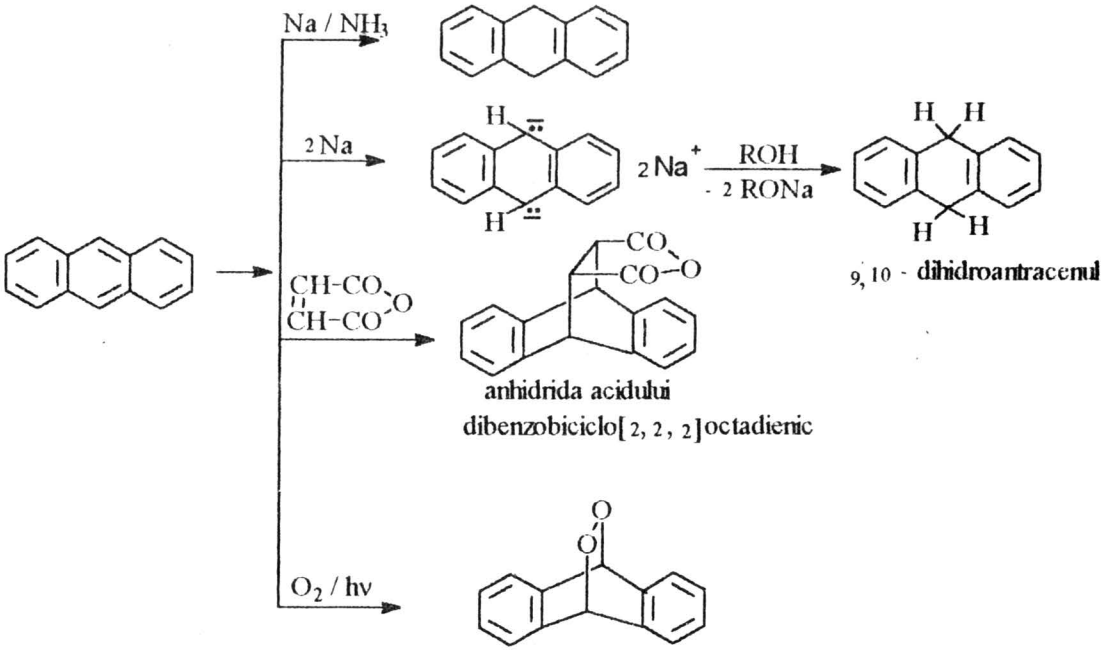
În spectrul RMN al antracenului se constată pentru protonii din poziţia α semnale la δ = 7,5 ppm, cei din β la δ = 7,2 ppm, iar pentru protonii 9,10 la δ = 8,1 ppm.

Prezintă o serie de reacţii de substituţie ca de exemplu: nitrare, bromurare conducând la 9-nitroantracen, 9-clorantracen etc. Poziţiile 9,10 sunt cele mai reacţionabile atât în cazul reacţiilor de substituţie cât şi pentru cele de adiţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



De asemenea dă reacţii de adiţie şi cicloadiţie, unele dintre acestea sunt prezentate în schema de mai jos:



9,10 - dihidroantracenul

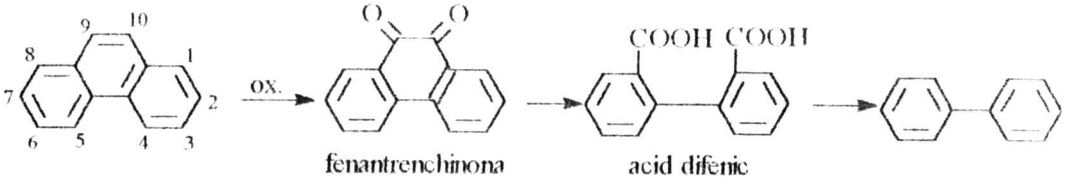
anhidrida acidului dibenzobiciclo[2, 2, 2]octadienic

9,10 - endo - peroxidul antracenului

Antracenul se utilizează industrial mai ales prin transformarea în antrachinonă în industria coloranţilor (azoici, antrachinonici).

9.6.3.3. Fenantrenul conţine ca şi antracenul 14 electroni π, cele trei nuclee benzenice fiind condensate angular. Structura sa a fost demonstrata prin degradare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

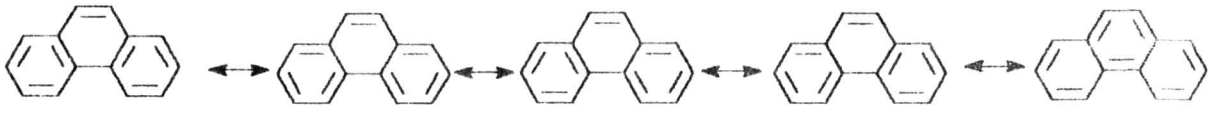


fenantrenchinona acid difenic

şi prin sinteză:

cis stilben

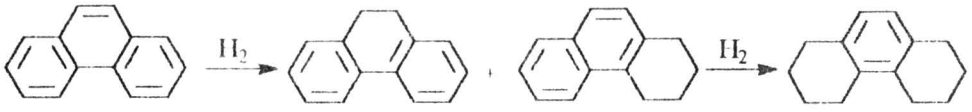
Fenantrenul are energia de conjugare de 99 Kcal/mol; distribuţia electronilor π reprezentată prin structurile limită scoate în evidenţă reacţionabilitatea mai mare a poziţiilor 9, 10:



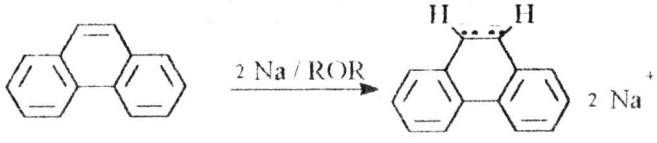
De asemenea valoarea energiei de conjugare indică un caracter aromatic mai slab decât al benzenului, dar mai puternic decât al antracenului.

Fenantrenul dă relativ usor reacţii de substituţie electrofilă în poziţiile 9, 10 ca de exemplu reacţii de nitrare, halogenare, sulfonare, în acelaşi timp este de menţionat faptul că se obţin amestecuri de izomeri.

Reacţiile de adiţie decurg destul de uşor conducând la compuşi de adiţie predominant în poziţiile 9, 10. Prin hidrogenare se obţin amestecuri de compuşi:

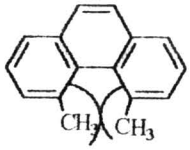


Prin tratare cu sodiu metalic în solvenţi anhidri (eter) se obţine 9,10-dianionul de culoare verde:



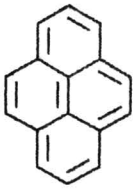
Interesantă este comportarea derivaţilor 4,5-disubstituiţi ai fenantrenului care din cauza impiedicării sterice determinată de substituenţi nu mai are o geometrie plană şi prin urmare moleculele sunt neplane, chirale şi pot fi scindate în antipozi optici:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

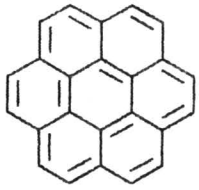


4,5 - dimetilfenantren

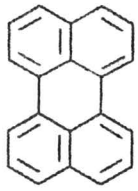
Dintre hidrocarburile aromatice pericondensate care se încadrează în seria hidrocarburilor aromatice policondensate şi care se izolează de regulă din gudroane dar se pot obţine şi prin sinteză menţionăm câteva:



piren



coronen



perilen

Hidrocarburile poli şi respectiv pericondensate sunt substanţe solide, fluorescente, uneori şi fosforescente ca de exemplu coronenul care a fost identificat în gazul cosmic interstelar.

De asemenea o menţiune se face pentru hidrocarburile numite fulerene, respectiv fulerena descrisă pentru prima dată în 1985 ca fiind o moleculă cu totul deosebită, cu 60 atomi de carbon având o stabilitate ridicată. Aceasta a fost obţinută prin vaporizarea grafitului la amperaj înalt în atmosferă de heliu; studiile au arătat că molecula are o forma sferică, conţinând 20 inele de şase şi 12 inele de cinci atomi de carbon.

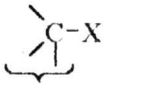
Molecula are forma unei mingi de fotbal de aici şi numele de fotbalenă. Prima denumire dată de descoperitorul ei Richard Buckminster Fuller a fost de buckminsterfullerenă, ulterior s-a stabilit denumirea de fulerenă.

Deoarece fulerena este în fond o formă alotropică a carbonului înrudită cu grafitul din care se prepară, are numeroase aplicaţii ca de exemplu: reactivi chimici, electrozi, fibre optice, receptori pentru captarea şi reţinerea gazelor şi mai nou în domeniul materialelor electrice şi magnetice datorită faptului că include în interiorul ei atomi metalici sau ioni.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10. DERIVAŢI HALOGENAŢI

Aceşti compuşi pot fi consideraţi ca rezultând de la o hidrocarbură, prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu tot atâţi atomi de halogen:



; X= F, Cl, Br, I

rest
hidrocarbonat

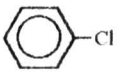
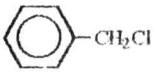
10.1. Clasificare. Nomenclatură

În funcţie de numărul atomilor de halogen din moleculă, aceşti compuşi pot fi mono-, di- sau polihalogenaţi.

Din punct de vedere structural, derivaţii halogenaţi pot fi clasificaţi fie după natura halogenilor, fie după natura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen.

Denumirea derivaţilor halogenaţi este desemnată prin prefixele: „fluoro", „cloro", „bromo" sau „iodo" plasate în faţa cuvântului care desemnează hidrocarbura de la care provin, indicând şi poziţia halogenului în catenă.

Se mai utilizează şi termenul „halogenură" urmată de prepoziţia „de" şi de numele radicalului organic. De exemplu:

ICH_2-CH_2-CH_3	CH_3-CHI-CH_3	$(CH_3)_3C$-Br		
1-iodopropan sau iodură de n-propil	2-iodopropan sau iodură de i.propil	bromură de t.-butil	clorobenzen	o-clorotoluen sau clorura de benzil

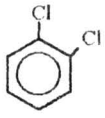
În cazul prezenţei în moleculă a mai multor atomi de halogen de acelaşi fel, se utilizează al doilea prefix („di", „tri" etc).

Exemple: CH_2Cl_2 - Diclorometan sau clorură de metilen;

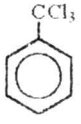
$CHCl_3$ - Triclorometan sau cloroform

$CHCl_2$-CH_2Cl - 1,1,2-Tricloroetan

Cl_2CH-$CHCl_2$ - 1,1,2,2-Tetracloroetan



1,2-Diclorobenzen sau o-diclorobenzen



- ω-Triclorotoluen

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul prezenței a doi sau mai mulți halogeni diferiți legați de un rest hidrocarbonat, ei vor fi desemnați în ordine alfabetică (Br, Cl, F, I).

Exemplu: ICH_2-CH_2-CH_2Br - 1-bromo-3-iodopropan.

10.2. Metode de preparare

În principal, derivații halogenați se pot obține pe două căi: reacții de adiție la legături multiple și reacții de substituție nucleofilă (SN).

În afară de aceste metode generale, mai există și câteva procedee speciale.

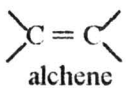
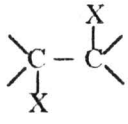
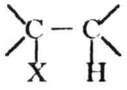
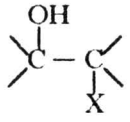
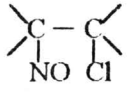
10.2.1. Reacții de adiție

Aceste reacții pot avea loc la:

- legături multiple >C=C< sau -C≡C- și în funcție de condițiile de lucru pot fi homolitice (radicalice AR) sau heterolitice (electrofile AE);
- legături multiple de tipul $-\overset{|}{C}=Z$ sau $-C\equiv Z$, în care Z = heteroatom (O, N, S etc) și care au mecanism heterolitic (adiții nucleofile AN);

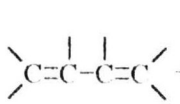
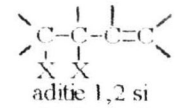
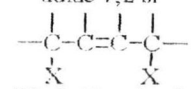
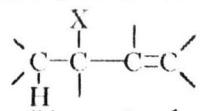
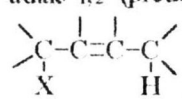
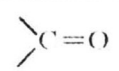
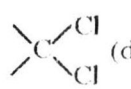
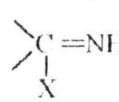
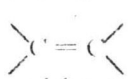
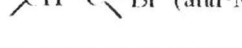
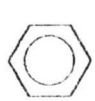
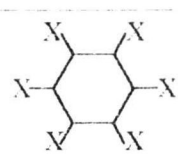
În tabelul nr.10.1. sunt indicate principalele reacții AE, AN și AR care conduc la derivați halogenați.

Tabelul 10.1. Reacții de adiție cu obținere de derivati halogenați

Tip de adiție	Reacții*	Produși de reacție
Adiție electrofilă (AE)	 + X_2 alchene X=halogen	 transadiție
	+ HX	 (Markovnikov)
	+HXO	 (halohidrine)
	+NOCl	 (cloruri de nitrozil)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(continuare)

Tip de adiție	Reacții*	Produși de reacție
Adiție electrofilă (AE) (continuare)	$-C\equiv C- + X_2$ alchine	$-C(X)=C(X)-$ și (sau) $-C(X)(X)-C(X)(X)-$
	+ HX	$-C(X)=CH-$ sau $-CH(X)-CH(X)-$
	 + X_2 diene	 aditie 1,2 si  aditie 1,4(predominant)
	+ HX	 aditie 1,2 (predominant) si  aditie 1,4
Adiție nucleofilă (AN)	 + HX (aldehide, cetone)	(halohidrine)
	+ PCl_5/eter	 (diclorură geminală)
	$-C\equiv N$ (nitrili) + HX	 (iminihalogenuri)
Adiție radicalică (AR)	 + X_2 /hv alchene	
	+ HBr/peroxizi organici	 (anti-Markovnikov)
	 + X_2 /hv (arene)	 (derivați polihalogenați ai cicloalcanilor)

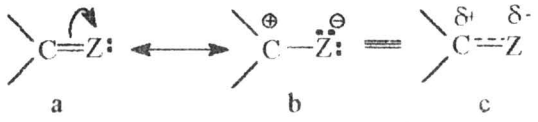
*X = Cl, Br

Referitor la câteva aspecte legate de unele reacții de adiție indicate în tabelul nr. 10.1., se menționează:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

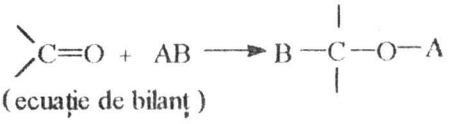
- Adiţiile electrofile şi radicalice la diferite clase de hidrocarburi au fost discutate atât în capitolul „Mecanisme de reacţie" cât şi în cel referitor la hidrocarburi.

- Reacţiile AN se întâlnesc la legăturile multiple de tip >C=Z, în care Z este un heteroatom cu dublete neparticipante şi deci mult mai electronegativ decât atomul de carbon. În consecinţă legătura π din aceşti compuşi (aldehide, cetone, nitrili, imine etc) va fi parţial polarizată, starea reală a moleculei fiind descrisă de hibridul de rezonanţă c:



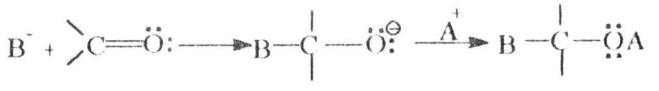
a b c

De aceea, la atacul cu un reactiv nucleofil ($B^{(-)}$ sau B:), adiţia primară va avea loc la atomul de carbon:

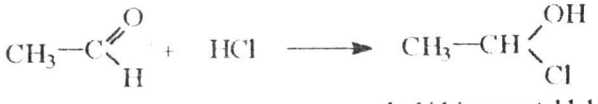


(ecuaţie de bilanţ)

Mecanism:



Astfel, dintr-un derivat carbonilic se poate obţine o α-halohidrină:



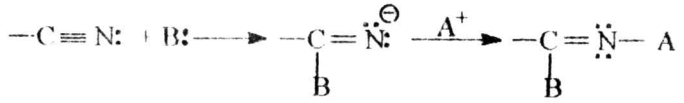
clorhidrina acetaldehidei
sau
1-cloro-1-hidroxietan

bromhidrina acetonei
sau
2-bromo-2-hidroxipropan

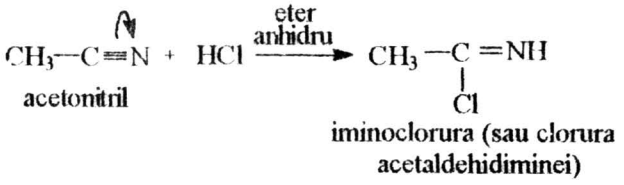
În acelaşi mod reacţionează şi nitrilii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mecanism:

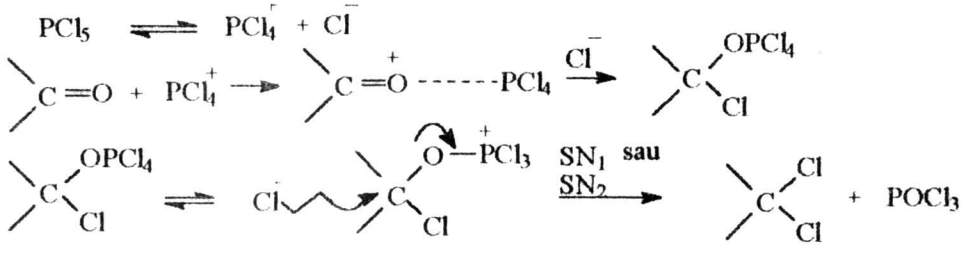


De exemplu, prin adiția HX la un nitril se formează o iminohalogenură:



- Derivații geminali dihalogenați se pot obține de la aldehide și cetone cu ajutorul unor compuși polihalogenați ai fosforului sau sulfului, care datorită structurii lor electronice reacționează ca acizi Lewis. Un astfel de reactiv este PCl_5, de la care se formează specia nucleofilă (ionul Cl^-).

Mecanismul acestei reacții este următorul:



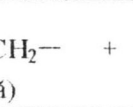
10.2.2. Reacții de substituție

În tabelul nr. 10.2. sunt indicate principalele reacții de substituție, care pot conduce la derivați halogenați. După cum se observă din acest tabel, mecanismele acestor reacții sunt fie heterolitice (SN și SE), fie homolitice (SR)

Tabelul nr. 10.2. Reacții de substituție cu obținere de derivați halogenați

Mecanism	Tipul de reacție	Produși de reacție
Substituții nucleofile (SN)	R-OH (alcool) + PX_5 sau P(roșu) + X_2	R-X
	Ar-OH (fenol) + PX_5 (SAN)	Ar-X
Substituții electrofile (SE)	ArH (arene) + Br_2, I_2 (SAE) sau Cl_2, Br_2/AlX_3	Ar-X (X = Cl, Br, I)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Substituţii radicalice (SR)	R-H (alcani şi cicloalcani) + X_2 (SR)	R-X ($X=Cl_2, Br_2$)
	$R-CH=CH-CH-CH_2-$ + $\left[\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N-Br$ (substituţie alilică)	$R-CH=CH-\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}-$
	$Ar-CH_3$ + $X_2/h\nu$ (arene cu catenă laterală)	$Ar-CH_2-X$ $Ar-CHX_2$ ($X=Cl_2,Br_2$) $Ar-CX_3$

10.2.2.1. Substituţii nucleofile

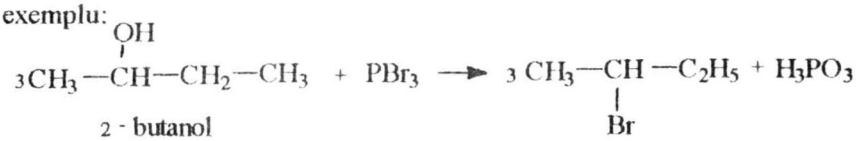
Se întâlnesc în clasa alcoolilor şi cea a fenolilor.

- Alcoolii pot fi transformaţi în derivaţi halogenaţi cu ajutorul unor reactanţi ca: PBr_3, PCl_3, PCl_5, PBr_5, P + HX, HCl sau HBr în stare gazoasă.

În general, clorurile şi bromurile se pot obţine prin tratarea alcoolilor cu PBr_3, PCl_3, PCl_5, cele mai bune randamente obţinându-se cu alcoolii primari. Utilizarea HBr sau HCl este nerecomandabilă în cazul alcoolilor superiori, care pot suferi transpoziţii.

De exemplu:

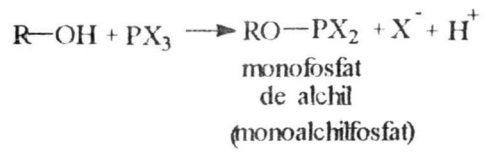
$$3CH_3-\overset{\overset{OH}{\vert}}{CH}-CH_2-CH_3 + PBr_3 \longrightarrow 3\,CH_3-\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}-C_2H_5 + H_3PO_3$$



2 - butanol

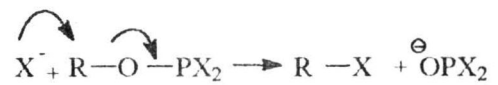
Intermediar, se formează esteri de tipul $R-OPX_2$ care reacţionează ulterior cu X^-:

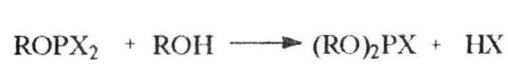
$$R-OH + PX_3 \longrightarrow \underset{\substack{\text{monofosfat}\\ \text{de alchil}\\ \text{(monoalchilfosfat)}}}{RO-PX_2} + X^- + H^+$$

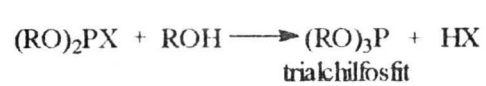


Ca produşi secundari de reacţie se formează trialchilfosfiţi:

$$X^- + R-O-PX_2 \longrightarrow R-X + \overset{\ominus}{O}PX_2$$





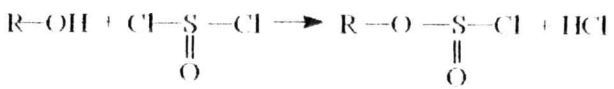


$$ROPX_2 + ROH \longrightarrow (RO)_2PX + HX$$

$$(RO)_2PX + ROH \longrightarrow \underset{\text{trialchilfosfit}}{(RO)_3P} + HX$$

Un reactiv utilizat frecvent pentru conversia alcoolilor în cloruri de alchil este clorura de tionil ($SOCl_2$). În acest caz se formează un intermediar (clorosulfitul de alchil) care elimină spontan, sau prin încălzire, o moleculă de SO_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



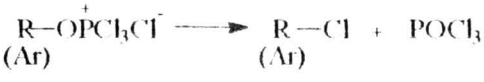
clorosulfit de alchil

- În clasa fenolilor, substituția directă a grupei –OH cu halogen este mult mai dificilă, pentru că legătura dintre grupa OH fenolică şi nucleul aromatic este întărită prin conjugarea p-π.

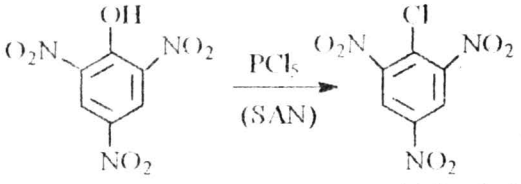
Grupa OH fenolică poate fi substituită doar utilizând ca reactiv PCl_5:

C_6H_5-OH + PCl_5 → C_6H_5-Cl + HCl +$POCl_3$

Mecanismul este asemănător cu cel întâlnit la alcooli:



SAN a grupei OH fenolice cu halogen poate decurge în condiții mult mai blânde dacă în pozițiile 2,4 (o, p) din nucleul aromatic există grupe cu efect $-I_s$ şi $-E_s$puternic (NO_2), care uşurează desprinderea anionului OH^-:



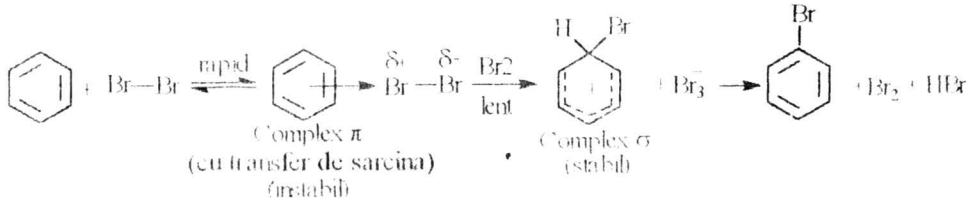
2,4,6 – trinitrofenol (acid picric)

2,4,6– trinitroclorbenzen

10.2.2.2. Reacții de substituție electrofilă

Derivații halogenați cu nucleu aromatic se obțin în principal prin reacții de tip SAE, prin tratarea arenelor cu halogeni (Cl_2, Br_2, I_2) în absența sau prezența catalizatorilor de tip Lewis.

- În absența catalizatorilor, reacția este ireversibilă şi decurge prin formarea unui complex π de tip donor-acceptor între arenă (cu caracter bazic) şi moleculele uşor polarizabile de Br_2 sau I_2.



Complex π (cu transfer de sarcina) (instabil)

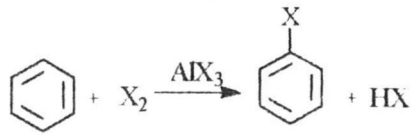
Complex σ (stabil)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cum formarea complecşilor π necesită energii de activare mici, această etapă nu este determinantă de viteză. Aceşti complecşi nu pot trece în produşi de substituţie decât sub influenţa catalizatorilor.

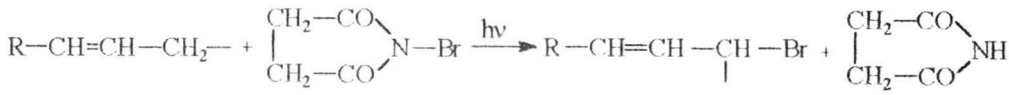
Acest mecanism nu s-a pus în evidenţă la reacţia cu Cl_2.

- În prezenţa catalizatorilor (acizi Lewis) reacţia este reversibilă (vezi 5.2.2.2.)

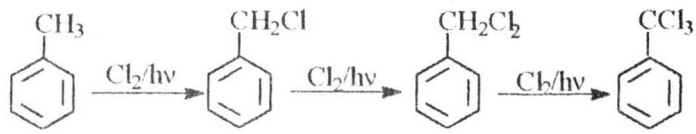


10.2.2.3. Substituţii radicalice

- Halogenarea alchenelor în poziţie alilică are loc în prezenţa N-bromsuccinimidei (vezi 5.2.3.2.):



- Arenele cu catenă laterală pot fi halogenate în această catenă printr-o reactie de tip SR (vezi 5.2.3.1.):

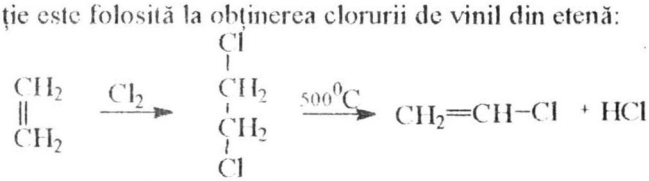


10.2.3. Metode speciale

În această categorie intră o serie de reacţii cu aplicabilitate restrânsă.

Reacţii de eliminare a hidracizilor

O asemenea reacţie este folosită la obţinerea clorurii de vinil din etenă:



Reacţii de substituţie a clorului cu iodul

Acest tip de reacţii (în ultimă instanţă reacţii de schimb) se bazează pe reactivitatea mai mare a iodurilor alcaline în comparaţie cu reactivitatea derivaţilor organici cloruraţi:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}Cl + NaI \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}I + NaCl$$

Metoda este utilizată la introducerea iodului la carbonul benzilic sau alilic. O reacţie de substituţie directă cu iodul plecând de la hidrocarburile corespunzătoare conduce la eliminare de HI care determină apariţia unor reacţii secundare nedorite (reduceri, adiţii etc).

Obţinerea derivaţilor fluoruraţi

- Derivaţii fluoruraţi ai alcanilor nu se pot obţine prin halogenare directă, deoarece reacţia acestor hidrocarburi cu fluorul este explozivă. Pentru temperarea reacţiei se poate folosi ca diluant un gaz inert (N_2), căldura rezultată fiind preluată de site de cupru sau argint plasate în vasul de reacţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O metodă indirectă utilizează fluorurarea în prezența fluorurilor unor metale tranziționale:

$$2\,CoF_2 + F_2 \rightarrow 2\,CoF_3$$

$$R\text{-}H + 2\,CoF_3 \rightarrow R\text{-}F + HF + 2\,CoF_2$$

- Derivații aromatici se obțin prin reacția Schiemann, plecând de la amine aromatice primare:

$$C_6H_5\text{—}NH_2 \xrightarrow[\text{diazotare}]{\overset{NaNO_2/HCl}{0-5^0C}} C_6H_5\text{—}N{\equiv}N]^+Cl^- \xrightarrow[-HCl]{HPF_4} C_6H_5\text{—}N{\equiv}N]^+BF_4^- \xrightarrow[(SAE)]{\text{in faza solida}} C_6H_5\text{—}F + BF_3 + N_2$$

Reacția Hunsdiecker

O metodă de sinteză a derivaților bromurați constă în decarboxilarea sărurilor de argint ale acizilor carboxilici în prezența bromului în soluție de $CHCl_3$ sau CCl_4 anhidră:

$$R\text{—}C(=O)\text{—}OAg + Br_2 \xrightarrow[-AgBr]{CCl_4\ anh.} \left[R\text{—}C(=O)\text{—}OBr\right] \longrightarrow R\text{—}Br + CO_2$$

Reacția poate avea loc uneori și prin încălzirea unui amestec de acid și brom în prezența oxidului mercuric, dar randamentele sunt direct influențate de parametrii experimentali.

Mecanismul probabil este o substituție radicalică (SR) indirectă:

$$R\text{—}C(=O)\text{—}O\text{—}Br \longrightarrow R\text{—}C(=O)\text{—}O^{\bullet} + Br^{\bullet} \longrightarrow CO_2 + R^{\bullet} \xrightarrow{Br_2} RBr + Br^{\bullet}$$

10.3. Proprietăți fizice

Derivații halogenați sunt substanțe cu densități mari, cu miros specific, în general incolore, insolubile în apă dar solubile în solvenți organici. Majoritatea au acțiune toxică asupra organismului.

Derivații halogenați în catenă laterală ai hidrocarburilor aromatice au acțiune iritantă și lacrimogenă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10.4. Proprietăţi chimice

Reactivitatea derivaţilor halogenaţi depinde atât de natura halogenilor cât şi de cea a restului hidrocarbonat al moleculei.

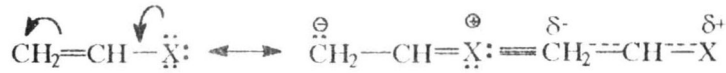
În general, în reacţiile de substituţie nucleofilă (SN) caracteristice acestei clase de substanţe, pentru un substrat de forma generală Z-X reactivitatea scade în ordinea $I^- > Br^- > Cl^- >> F^-$, dacă se lucrează în solvenţi protici.

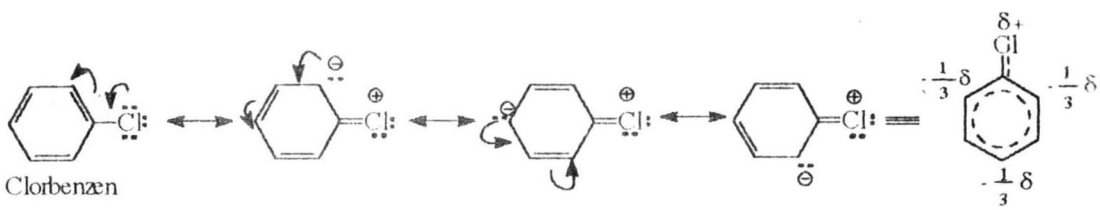
Scara reactivităţii se inversează dacă reacţia are loc în solvenţi aprotici, când F^- devine mult mai reactiv decât I^-. Aceasta, deoarece ionul F^-, cu volum mic, va fi solvatat puternic prin legături de hidrogen cu moleculele solventului protic, ceea ce-i măreşte stabilitatea micşorându-i reactivitatea.

În funcţie de restul hidrocarbonat de care este legat atomul de halogen, derivaţii halogenaţi se clasifică astfel:

- Derivaţi cu reactivitate normală, în care restul hidrocarbonat este alchil sau cicloalchil:

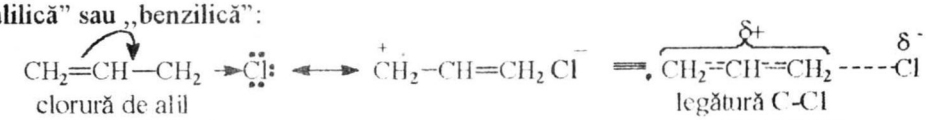
- Derivaţi cu reactivitate scăzută, în care atomul de halogen este legat de un atom de carbon sp^2:



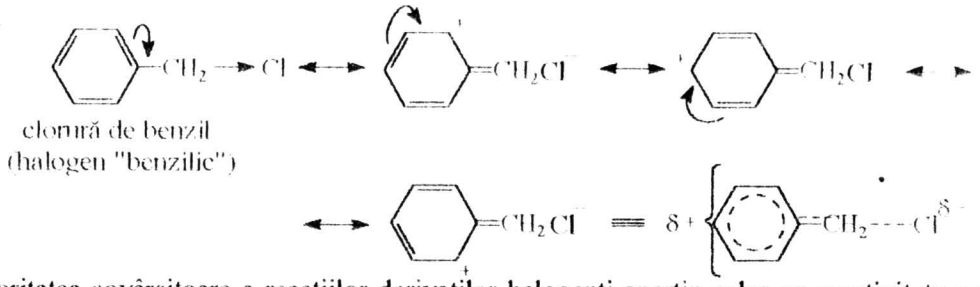


În ambele cazuri, se observă din reprezentarea hibrizilor de rezonanţă că legăturile $C(sp^2)$-Cl au caracter parţial de dublă legătură, ceea ce îngreunează considerabil desprinderea halogenului ca anion. Acest lucru explică de ce clorura de vinil nu poate da, practic, reacţia SN, iar hidroliza clorbenzenului la fenol are loc în condiţii foarte energice (NaOH, presiuni şi temperaturi ridicate, timp de contact prelungit).

- Derivaţii cu reactivitate crescută sunt cei în care atomul de halogen este plasat în „poziţie alilică" sau „benzilică":



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



clorură de benzil
(halogen "benzilic")

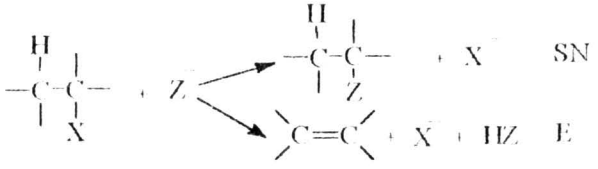
Majoritatea covârşitoare a reacţiilor derivaţilor halogenaţi aparţin celor cu reactivitate normală şi crescută. Aceşti compuşi servesc ca materii prime şi intermediari în sinteza hidrocarburilor şi a majorităţii funcţiunilor organice.

În general, reacţiile compuşilor halogenaţi sunt reacţii de substituţie şi de eliminare cu reactanţi nucleofili.

10.4.1. Reacţii de substituţie

10.4.1.1. Substituţia nucleofilă (SN)

În prezenţa reactanţilor nucleofili, halogenurile de alchil prezintă două tipuri de reacţii competitive, care se pot schematiza astfel:

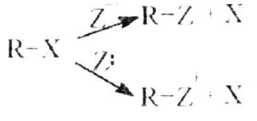


Competiţia este influenţată de mai mulţi factori: structura halogenurilor organice, natura reactantului bazic sau nucleofil, parametrii de reacţie (solvent, temperatură, timp de contact etc.).

Astfel, în timp ce halogenurile aromatice (din motivele expuse anterior) prezintă o inerţie faţă de reactanţii nucleofili, halogenurile alifatice reacţionează cu un număr mare de asemenea reactivi.

De aceea derivaţii halogenaţi cu reactivitate normală şi crescută sunt intermediari pentru sinteza majorităţii compuşilor organici (hidrocarburi, alcooli, fenoli, acizi organici, esteri, eteri, nitrili, aldehide şi cetone etc).

Reactantul nucleofil care determină substituţia nucleofilă (SN) poate fi un anion sau o moleculă care posedă un heteroatom cu dublete neparticipante:



Dacă agentul nucleofil este solventul (apă, alcool, acid carboxilic) reacţia este o solvoliză. În tabelul nr. 10.3. sunt indicate principalele reacţii SN ale halogenurilor organice cu reactanţi nucleofili sau cu baze.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr. 10.3. Reacţii de substituţie nucleofilă ale derivaţilor halogenaţi, cu obţinere de compuşi din alte clase

Nr. crt.	Reacţia	Produşi de reacţie
1.	$R-X + H-C\equiv C:^{\ominus} \longrightarrow R-C\equiv C-H + X^-$	Alchine
2.	$Ar-CH_2-X + H_2 \xrightarrow{Ni/OH^-} Ar-CH_3 + X^- + H_2O$	Arene cu catenă laterală
3.	$R-X + NO_2^- \longrightarrow R-NO_2 + X^-$	Nitroderivaţi
4.	$R-X + :NH_3$ (exces) $\longrightarrow R-NH_2 + HX$ $R-X + (R)_3N: \longrightarrow [(R)_4N]^+X^-$	Amine ↓ Săruri cuaternare de amoniu
5.	$R-X + I^- \longrightarrow R-I + X^-$ (X = Cl, Br)	Ioduri
6.	$R-X + OH^- \longrightarrow R-OH + X^-$	Alcooli
7.	$Ar-X + OH^- \xrightarrow[\text{cat. } CuSO_4]{300^0C,\ 20\ h} Ar-OH + X^-$	Fenoli
8.	$R-X + R'-O^- \longrightarrow R-O-R' + X^-$	Eteri
9.	$R-CH(X)(X) \xrightarrow[-2\,HX]{2\,H_2O} R-CH(OH)(OH) \xrightarrow{-H_2O} R-CHO$	Aldehide
10.	$R-C(X)(X)(X) \xrightarrow[-3\,HX]{3\,H_2O} R-C(OH)(OH)(OH) \xrightarrow{-H_2O} R-COOH$	Acizi carboxilici
11.	$R-X + R'COO^- \longrightarrow R'-COOR + X^-$	Esteri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

12.	$R-X + CN^- \longrightarrow R-CN + X^-$	Nitrili
13.	$R-X + N_3^- \longrightarrow R-N_3 + X^-$	Azide
	$R-X + \overset{\ominus}{C}: \longrightarrow -C-R + X^-$	Formare de noi legături C-C
	Ex:	
14.	$R-X + HC(COOR')_2^- \longrightarrow R-CH(COOR')_2 + X^-$ ester malonic sodat	Diester
	$R-X + R'-CO-\overset{\ominus}{C}H-COOR'' \longrightarrow R'-CO-CH(R)-COOR'' + X^-$ ester acetilacetic sodat	β-Cetoester
15.	$R-X + HS^- \longrightarrow R-SH + X^-$	Tioli (mercaptani)
16.	$R-X + R'S^- \longrightarrow R-S-R' + X^-$	Tioeteri (sulfuri)
17.	$2R-X + S^{2-} \longrightarrow R-S-R + 2X^-$	Tioeteri
18.	$R-X + :P(C_6H_5)_3 \longrightarrow [R-P(C_6H_5)_3]^+X^-$ trifenil fosfina	Săruri de fosfoniu

10.4.1.2. Substituția electrofilă (SE)

În comparație cu substituțiile nucleofile reacțiile de substituție electrofile (SE) ale derivaților halogenați sunt mult mai rar întâlnite. Asemenea reacții au loc în general la deplasarea halogenilor sub influența unor reactanți electro ili puternici (metale). Pe această cale se obțin compuși organometalici. În tabelul nr. 10.4. sunt trecute î n revistă principalele reacții de substituție electrofilă ale derivaților organici halogenați.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr. 10. 4 Reacţiile de substituţie electrofilă ale derivaţilor halogenaţi

Nr. crt.	Reacţia	Produşi de reacţie
1.	$R-X \xrightarrow{Li\ /\ pentan} R-Li$	Derivaţi organo - litici
2.	$Ar-X \xrightarrow{Li\ /\ eter} Ar-Li$	
3.	$R-X \xrightarrow{Mg\ /\ eter\ anh} R-MgX$	Compuşi organo - metalici micşti (Grignard)
4.	$Ar-X \xrightarrow{Mg\ /\ THF^{*}} Ar-MgX$	
5.	$CH_2=CH-X \xrightarrow{Mg\ /\ THF} CH_2=CH-MgX$	

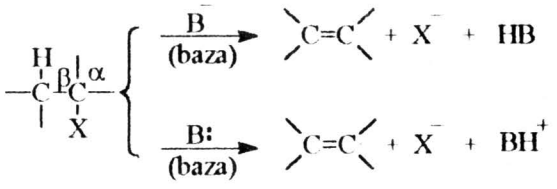
*THF = tetrahidrofuran

Din tabelul nr. 10. 4 se observă că una din puţinele reacţii de substituţie la care participă derivaţii halogenaţi cu reactivitate scăzută este cea de formare a compuşilor Grignard, aceasta explicându-se prin deficitul de electroni (pozitivare parţială) a atomilor de halogen din aceşti compuşi ceea ce uşurează substituţia electrofilă.

10.4.2. Reacţii de eliminare (E)

Eliminarea unor molecule de hidracizi cu introducerea de legături multiple în substrat însoţeşte de cele mai multe ori deplasarea unui anion de halogenură (SN), iar când acest proces devine predominant, aceasta constituie o metodă importantă de obţinere a alchenelor.

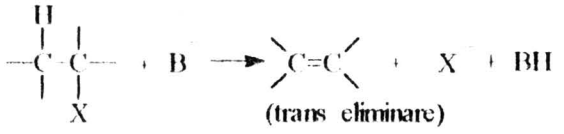
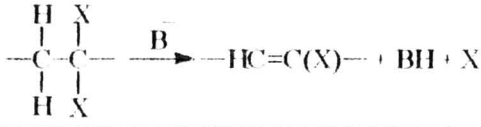
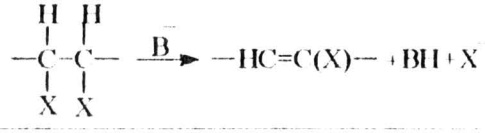
Ecuaţia generală a unei reacţii de eliminare pune în evidenţă o pierdere globală de hidracid (HX):



Această β-eliminare (protonul se elimină de la carbonul β) este procesul invers al adiţiei unui hidracid la o alchenă (vezi 5.3.1.). În tabelul nr.10.5 sunt trecute în revistă reacţiile de eliminare ale derivaţilor halogenaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

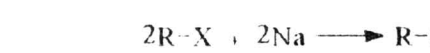
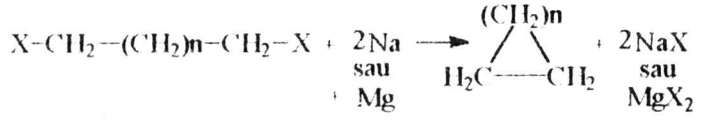
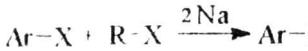
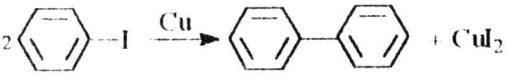
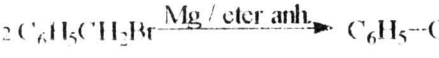
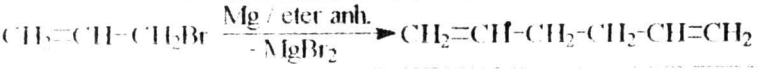
Tabelul nr. 10.5. Reacţii de eliminare ale derivaţilor halogenaţi cu formare de noi legături C-C

Nr. crt.	Reacţia	Produşi de reacţie
1.	 (trans eliminare)	Alchene şi cicloalchene
2.		Alchine
3.		Halogenură de vinil
4.		Halogenură de vinil

10.4.3. Reacţii de condensare

Compuşii halogenaţi pot fi utilizati ca materii prime pentru obţinerea unor clase de hidrocarburi prin reacţii de condensare intra- şi intermoleculare (tabelul nr.10.6.).

Tabelul nr. 10.6 Reacţii de condensare ale compuşilor halogenaţi

Nr. crt.	Reacţia	Produşi de reacţie
1.		Alcani (Wurtz)
2.		Cicloalcani
3.		Arene cu catenă laterală (Fittig-Würtz)
4		Biarili (Ullmann)
5.		Diariletan
6		Diene disjuncte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

11. COMPUŞI HIDROXILICI

Compuşii hidroxilici sunt caracterizaţi prin prezenţa grupei –OH, ***hidroxil***, legată direct de un radical hidrocarbonat.

Compuşii hidroxilici pot fi consideraţi ca derivaţi ai apei obţinuţi prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical organic; prin înlocuirea celor doi atomi de hidrogen cu radicali organici se obţine un eter:

$$R\text{-}O\text{-}H \leftarrow H\text{-}O\text{-}H \rightarrow R\text{-}O\text{-}R$$

Proprietăţile caracteristice compuşilor hidroxilici sunt determinate atât de grupa funcţională hidroxil, cât şi de radicalul hidrocarbonat de care aceasta se leagă.

În funcţie de natura radicalului de care este legată grupa –OH, compuşii hidroxilici se împart în:

- ***Alcooli*** - grupa hidroxil este legată de un atom de carbon al unei hidrocarburi saturate (aciclice sau ciclice) sau de catena laterală a unei hidrocarburi aromatice sau de un atom de carbon cu hibridizare sp^3 al unei hidrocarburi nesaturate.
- ***Enoli*** - grupa hidroxil este legată direct de unul din atomii de carbon ai dublei legături C=C-OH; enolii ca atare sunt instabili, ei existând predominant sub forma tautomeră a combinaţiilor carbonilice corespunzătoare:

- ***Fenoli*** - grupa hidroxil este legată direct de un radical hidrocarbonat aromatic

11.1. Alcooli

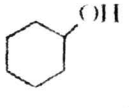
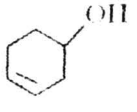
Se pot clasifica în funcţie de numărul grupelor hidroxil din moleculă, în două mari categorii:

- alcooli monohidroxilici (monoalcooli)
- alcooli di- şi polihidroxilici (polioli)

11.1.1. Alcooli monohidroxilici

11.1.1.1. Clasificare şi nomenclatură

Alcoolii se împart în funcţie de natura restului hidrocarbonat din moleculă în:

- ***alcooli saturaţi aciclici sau ciclici:*** $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$, 
- ***alcooli nesaturaţi aciclici sau ciclici:*** $CH_2=CH\text{-}CH_2OH$; 
- ***alcooli aromatici:*** $C_6H_5\text{-}CH_2OH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În funcție de natura atomului de carbon (primar, secundar, terțiar) de care este legată grupa hidroxil distingem: alcooli primari (RCH_2-OH), alcooli secundari (R_2CH-OH) și alcooli terțiari (R_3C-OH).

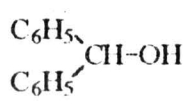
Alcoolii pot fi denumiți în trei moduri diferite:

- Pentru alcoolii cunoscuți de multă vreme se folosește frecvent sistemul de a adăuga numele radicalului hidrocarbonat după cuvântul alcool:

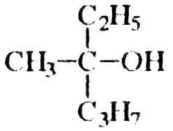
CH_3-OH - alcool metilic ; CH_2=CH-CH_2OH - alcool alilic;

CH_3-CH_2OH - alcool etilic; C_6H_5-CH_2OH - alcool benzilic;

- Cel de al doilea sistem, consideră faptul că alcoolii sunt derivații alcoolului metilic numit și carbinol; în consecință se denumesc radicalii legați de atomul de carbon ce poartă grupa funcțională >C-OH după care se adaugă cuvântul ***carbinol*** :

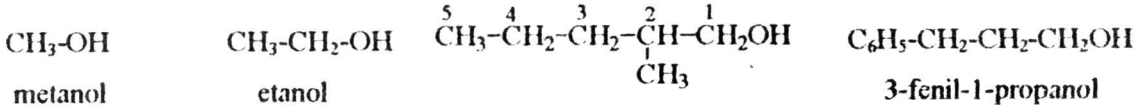


difenilcarbinol



metil-etil-propil-carbinol

- Conform normelor IUPAC, se procedează astfel:
  - se selectează catena liniară cea mai lungă care conține grupa –OH care va fi denumită ***alcan - ol*** - (indiferent de faptul că alcoolul este primar, secundar sau terțiar);
  - se precizează printr-o cifră poziția grupei –OH având grijă ca cifra să fie cât mai mică posibil;
  - se indică prin cifre poziția celorlalți radicali prezenți în moleculă:



metanol | etanol | 3-fenil-1-propanol

2-metil-1-pentanol

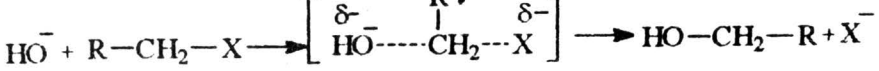
11.1.1.2. *Metode de obținere*

Alcoolii monohidrohilici se pot prepara prin reacții de substituție a diferiților atomi din compușii funcționali sau prin reacții de adiție la legăturile multiple >C=C< și >C=O.

Hidroliza compușilor halogenați

Prin tratarea compușilor halogenati cu hidroxizi alcalini în soluție apoasă sau în amestec de alcool-apă, rezultă alcooli:

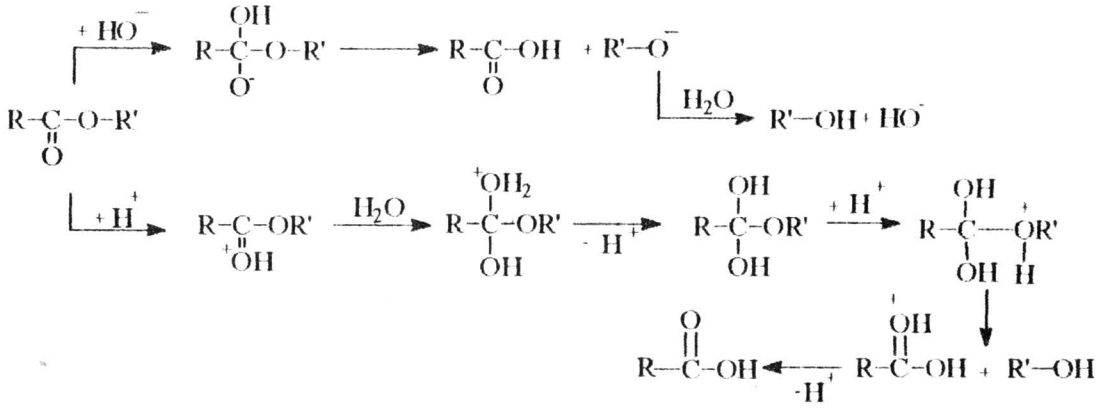
Mecanismul este SN2 pentru derivații primari, SN1 pentru cei terțiari, cei secundari putând reacționa după ambele mecanisme:



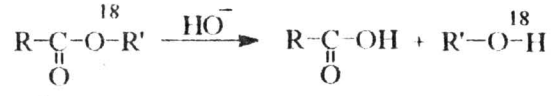
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din esteri organici prin hidroliză:

Reacţia de hidroliză a esterilor se realizează la cald, în cataliză bazică sau acidă:

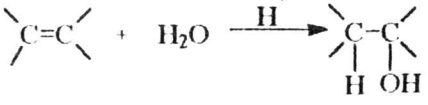


În molecula alcoolului obţinut, oxigenul din grupa hidroxil, provine din molecula esterului, fapt dovedit prin utilizarea atomilor marcaţi:



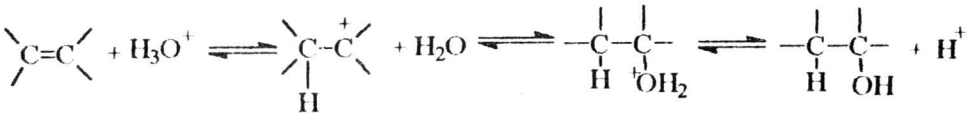
Hidratarea alchenelor

Hidratarea alchenelor (direct sau prin intermediul monoesterilor acidului sulfuric) este una din metodele generale şi importante pentru obţinerea alcoolilor:

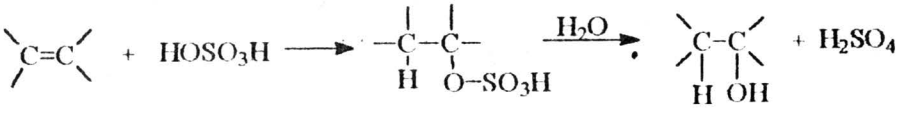


Reacţia de hidratare a alchenelor are loc conform regulei lui Markovnikov; din punct de vedere al mecanismului este o reactie de adiţie electrofilă, reactantul propriu zis fiind ionul de hidroniu format în reacţia dintre catalizatorul acid HX şi apă:

Etapele reacţiei de adiţie sunt următoarele:



În cazul utilizării acidului sulfuric ca reactant, alchena se transformă în prima etapă în monoesterul corespunzător, care prin hidroliză trece în alcool:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Obținerea alcoolilor prin reacția de hidroborare-oxidare

Alchenele reacționează cu diboranul $(BH_3)_2$ formând trialchil borani R_3B care prin oxidare se transformă în alcooli; reacția decurge contrar regulii lui Marcovnikov:

$$3\ R{-}CH{=}CH_2 + BH_3 \longrightarrow (R{-}CH_2{-}CH_2)_3B \xrightarrow[HO^-]{HOOH} 3\ R{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Pornind de la aceeași alchenă se pot obține alcooli izomeri funcție de metoda aplicată:

$$R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xleftarrow{\text{hidratare}} R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{hidroborare}} R{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Tratarea aminelor primare alifatice cu acid azotos:

Transformarea aminelor primare alifatice în alcooli are loc prin tratarea aminelor cu nitrit de sodiu în soluție apoasă, în prezența unui acid mineral:

Intermediar se formează o sare de diazoniu instabilă care elimină azotul sub formă de azot molecular. Carbocationul rezultat reacționează cu apa, conducând la alcool:

$$R{-}NH_2 \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\,]\overset{-}{Cl} \longrightarrow R{-}OH + N_2 + HCl$$

$$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\,]\overset{-}{Cl} \longrightarrow N_2 + \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl}$$

$$\overset{+}{R} + H_2O \longrightarrow R{-}OH + \overset{+}{H}$$

Reducerea compușilor carbonilici și carboxilici:

Prin reducerea aldehidelor și cetonelor cu hidrogen molecular în prezență de platină sau nichel, la temperatură și presiune, rezultă alcooli primari și respectiv secundari:

$$R\text{-}CH{=}O + H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}OH$$

$$R_2C{=}O + H_2 \rightarrow R_2CH\text{-}OH$$

Acizii se reduc mult mai greu, în prezența cromitului de cupru la 200-250^{0}C și 100-200 atm.

$$R{-}COOH \longrightarrow R{-}CH_2{-}OH + H_2O$$

Combinațiile carbonilice și esterii se reduc la alcooli, în condiții mai puțin energice, cu hidrură de litiu și aluminiu:

$$R{-}\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} \xrightarrow{LiAlH_4} (R{-}CH_2{-}O{-})_4AlLi \xrightarrow{HOH/HCl} 4\ R{-}CH_2{-}OH$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\rangle C{=}O \xrightarrow{LiAlH_4} \left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\rangle CH{-}O{-}\right]_4 AlLi \xrightarrow{HOH/HCl} 4\ R_2CH{-}OH$$

$$2\ R{-}COOR \xrightarrow{LiAlH_4} R{-}CH_2OLi + R{-}CH_2OAl\!\!\swarrow_3 + 2\ ROAl\!\!\swarrow_3$$

$$\downarrow HOH/HCl \qquad \downarrow HOH/HCl$$

$$2\ R{-}CH_2OH \qquad 2\ ROH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul aldehidelor α β nesaturate are loc reducerea concomitentă a dublei legături C=O și hidrogenarea legăturii duble C=C:

$$R\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

Grupa carbonil poate fi redusă selectiv prin tratare cu borohidrură de sodiu:

$$R\text{—}CH\text{=}CH\text{-}CH\text{=}O \xrightarrow{NaBH_4} R\text{—}CH\text{=}CH\text{-}CH_2OH$$

Esterii se pot reduce la alcooli prin tratare cu sodiu și alcool etilic:

$$R\text{-}COOR \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} R\text{-}CH_2OH + HOR$$

Sinteza Grignard

Prin tratarea compușilor carbonilici cu compuși organo-metalici, în special organo-magnezieni (reactivi Grignard), se pot obține în final alcooli primari, secundari sau terțiari. Această reactie cunoscută sub denumirea de sinteza Grignard, constituie o modalitate generală de transformare a compușilor carbonilici în compuși hidroxilici și are numeroase aplicații în sinteza organică:

$$R\text{-}CH\text{=}O + R'MgX \longrightarrow \underset{R'}{R\text{-}CH\text{-}OMgX} \xrightarrow{H_2O} \underset{R'}{R\text{-}CH\text{-}OH}$$

$$R_2C\text{=}O + R'MgX \longrightarrow \underset{R'}{R_2C\text{-}OMgX} \xrightarrow{H_2O} \underset{R'}{R_2C\text{-}OH}$$

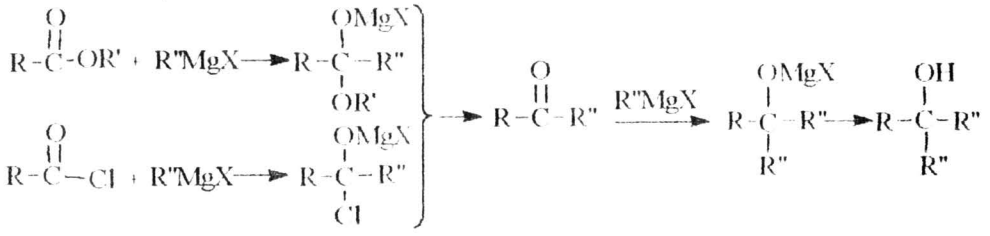
Numai aldehida formică prin tratare cu organo-magnezieni formează alcool primar:

$$H\text{-}CH\text{=}O + RMgX \longrightarrow R\text{-}CH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} R\text{-}CH_2OH$$

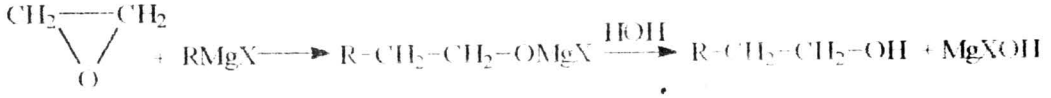
Din punct de vedere al mecanismului, această reacție este în prima etapă o adiție nucleofilă la grupa carbonil:

$$R\text{-}MgX + \overset{\delta+\ \delta-}{C\text{=}O} \longrightarrow \underset{R}{C\text{-}O\text{-}MgX} \longrightarrow \underset{R}{C\text{-}OH}$$

Esterii și clorurile acide reacționează de asemenea cu compușii organo-magnezieni, în două etape conducând la alcooli terțiari:



Se pot obține alcooli și prin acțiunea compușilor organo-magnezieni asupra oxidului de etilenă:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metode specifice de preparare a unor alcooli

Alcoolul metilic se obţine industrial prin:

- separarea prin distilare fracţionată din amestecul rezultat la distilarea uscată a lemnului, din fracţiunea denumită **acid pirolignos** compusă din acid acetic (10 %), acetonă (0,5 %) şi metanol (1-2%),
- din gaz de sinteză ($CO + 2\,H_2$), în prezenţa unor catalizatori compuşi din oxid de zinc şi oxid de crom cu urme de oxid de magneziu la 350^0C şi 250 atm

Alcoolul etilic se obţine industrial prin fermentaţia zaharurilor în prezenţă de drojdie de bere. Soluţia rezultată din fermentaţie conţine 12-18 % etanol, care se izolează prin distilare fracţionată.

Reziduul de la distilare, numit fuzel, conţine alcool izobutilic, [$(CH_3)_2CH - CH_2OH$], alcool izoamilic de fermentaţie [$(CH_3)_2CH - CH_2 - CH_2OH$] şi alcool amilic optic activ [$C_2H_5 - CH(CH_3) - CH_2OH$].

Pe scară mare, în scopuri industriale, etanolul se fabrică prin hidratarea etenei (direct sau prin intermediul sulfatului acid de etil) sau prin reducerea catalitică a acetaldehidei, obţinută din acetilenă:

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

$$CH{\equiv}CH + HOH \longrightarrow CH_3{-}CHO \xrightarrow{+H_2} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Alcoolii izopropilic, sec-butilic şi terţ-butilic se fabrică prin hidratarea alchenelor respective:

$CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3$ alcool izopropilic

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$ alcool sec-butilic

$(CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_3C{-}OH$ alcool terţ-butilic

Alcoolii propilic, butilic şi izobutilic se fabrică prin **sinteza oxo** din alchenele cu un atom de carbon mai puţin, oxid de carbon şi hidrogen, în prezentă de carbonil de cobalt, $Co_2(CO)_8$ la 180^0C şi 150-200 atm. Intermediar se formează aldehide care în condiţiile reacţiei se reduc mai departe la alcooli:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \\ CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH \end{cases}$$

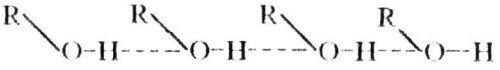
$$(CH_3)_2CH{-}CHO \xrightarrow{H_2} (CH_3)_2CH{-}CH_2OH$$

11.1.1.3. Proprietăţi fizice

Alcoolii sunt substanţe incolore, lichide sau solide la temperatura camerei, având un miros specific. Alcoolii inferiori au mirosul caracteristic de alcool şi gust arzător. Termenii mijlocii C_4-C_6 au un miros dulceag, înecăcios, cei superiori fiind fără miros. Punctele de fierbere sunt anormal de ridicate în comparaţie cu hidrocarburile de la care provin sau cu alţi derivaţi funcţionali cu acelaşi număr de atomi de

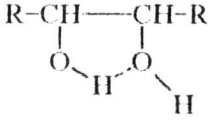
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

carbon, cu excepţia compuşilor carboxilici. Această anomalie se datoreşte grupelor –OH care se pot uni cu formarea de agregate $(R\text{-}OH)_x$, asemănătoare apei $(H_2O)_x$. Între atomul de hidrogen electropozitiv al unei grupe hidroxil şi atomul de oxigen electronegativ al altei grupe hidroxil se stabilesc legături de hidrogen, de natură electrostatică:



Energia legăturilor de hidrogen este de 4-5 kcal/mol, mult mai mică decât energiile legăturilor chimice. Asocierea este maximă în faza cristalină şi ceva mai mică în faza lichidă. În faza gazoasă moleculele de alcool sunt neasociate.

Legăturile de hidrogen nu modifică proprietăţile chimice ale substanţei, dar influenţează punctele de fierbere şi poziţiile benzilor caracteristice grupei –OH în spectrele infraroşii. Legăturile de hidrogen în cazul monoalcoolilor sunt intermoleculare, iar în cazul poliolilor pot fi şi intramoleculare:



Fiind înrudiţi cu apa, alcoolii se găsesc adesea sub formă de „alcool de cristalizare" în construcţia cristalelor unor săruri, de exemplu: $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$, $MgCl_2 \cdot 6\,C_2H_5OH$, $CuSO_4 \cdot CH_3OH$ etc.

Densităţile alcoolilor care conţin radicali nesaturaţi şi saturaţi sunt mai mici decât densitatea apei, în timp ce alcoolii aromatici lichizi au densităţi mai mari decât cea a apei. În cazul izomerilor, densitatea alcoolilor terţiari este mai mică decât a celorlalţi.

Solubilitatea în apă variază foarte mult în funcţie de mărimea catenei; alcoolii inferiori sunt solubili în apă în orice proporţie, cei secundari sunt parţial solubili (~10%), iar cei superiori se dizolvă şi mai puţin etc. La dizolvarea alcoolului în apă, se desfac legăturile de hidrogen dintre moleculele de alcool şi cele dintre moleculele de apă şi se stabilesc noi legături de hidrogen între moleculele de alcool şi apă; când catena este mică legătura de hidrogen formată între alcool şi apă este suficient de puternică pentru a produce dizolvarea alcoolului în apă. Pe măsură ce creşte catena, legătura de hidrogen nu mai este suficient de puternică pentru a produce dizolvarea alcoolului în apă.

Unii alcooli inferiori dau cu apa (sau cu alţi compuşi) amestecuri azeotrope, care au puncte de fierbere mai coborâte decât alcoolii. Astfel, prin distilarea unui amestec de alcool etilic şi apă nu se poate obţine alcool etilic pur ci se obţine un amestec azeotrop format din 95,77% alcool etilic şi 4,43% apă (alcoolul etilic uzual are 95%).

În vederea obţinerii alcoolului etilic pur sau absolut, alcoolul de 95% se tratează cu substanţe chimice care se combină cu apa cum ar fi: oxid de calciu (var nestins) sau carbură de calciu (carbid) şi apoi se distilă. Industrial, alcoolul etilic absolut se obţine prin distilare azeotropă cu benzen,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

îndepărtându-se astfel apa (la început distilă un amestec azeotrop ternar: alcool : benzen : apă, apoi distilă un amestec azeotrop binar: benzen : alcool, rămânând alcoolul pur).

Alcoolii inferiori sunt foarte volatili şi uşor inflamabili.

Metanolul este foarte toxic; ingerat în cantităţi reduse conduce la orbire, iar în cantităţi mai mari produce moartea.

Etanolul este de asemenea toxic; în cantităţi mici produce o stare de euforie, în cantităţi mai mari şi repetate produce obişnuinţă şi dependenţă (acţionează ca un drog) afectând sistemul nervos central, organele interne şi poate provoca moartea.

11.1.1.4. Structura grupei hidroxil din alcooli

În alcooli, ca şi în apă, atomul de oxigen posedă o hibridizare sp^3 şi formează două legături simple: o legătură $\sigma_{sp^3-sp^3}$ cu un atom de carbon şi o altă legătură σ_{sp^3-s} cu un atom de hidrogen.Cele două perechi de electroni neparticipanţi ale atomului de oxigen se găsesc în doi orbitali îndreptaţi spre vârfurile unui tetraedru în mijlocul căruia se află atomul de oxigen.

În general, în alcooli unghiul între legăturile C-O-H este de 109^0 (în apă este de 105^0), iar distanţele interatomice C-O sunt de 1,43 Å şi H-O de 0,96 Å.

Legătura C-O-H din alcooli este o legătură polară: oxigenul atrăgător de electroni are o polaritate negativă, iar carbonul şi hidrogenul au o polaritate pozitivă. Ca urmare, alcoolii sunt substanţe polare şi au momente electrice diferite de zero.

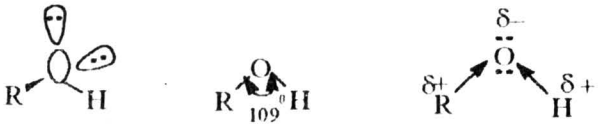
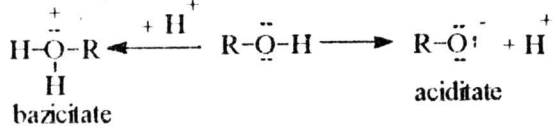


Fig.nr. 11.1. Structura grupei –OH din alcooli

Grupa hidroxil este considerată o grupă atrăgătoare de electroni, datorită caracterului electronegativ al oxigenului, determinând un efect $-I_s$ slab.

Alcoolii, întocmai ca apa, au caracter acid şi caracter bazic foarte slab. Grupa R (alchil) prin efectul său $+I_s$, măreşte densitatea de electroni la oxigen (bazicitatea); oxigenul atrage electronii legăturii O-H determinând micşorarea densităţii de electroni de la hidrogen (aciditatea):



Caracterul bazic al alcoolilor conduce la formarea unei legături covalent-coordinative cu un proton, etapă esenţială în reacţiile alcoolilor în cataliză acidă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracterul acid al alcoolilor, mai slab decât al apei, (K_a pentru metanol este 10^{-16}, iar pentru etanol este de 10^{-17}) este evidenţiat prin reacţia cu metalele alcaline, indicatorii ne fiind sensibili la acţiunea alcoolilor. Din acest motiv, pentru alcooli se vorbeşte despre „hidrogen activ" şi nu de hidrogen acid.

Hidrogenul activ se evidenţiază şi se dozează prin utilizarea iodurii de metil-magneziu (metoda Zerevitinov) care este descompusă de alcooli (ca şi de apă) conducând la degajare de metan, care se determină volumetric:

$$R\text{-}O\text{-}H + CH_3MgI \rightarrow R\text{-}OMgI + CH_4\uparrow$$

Caracterul acid al alcoolilor scade în ordinea $CH_3OH > RCH_2OH > R_2CHOH > R_3COH$.

11.1.1.5. Proprietăţi chimice

Reacţiile caracteristice ale alcoolilor se pot grupa în două categorii, determinate de natura legăturii care se desface:

- ruperea legăturii: $-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\vert}}-OH$ $(R-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\vert}}-OH)$ cu formarea altor clase de compuşi, cum sunt: reacţia cu hidracizii, cu halogenuri de fosfor, deshidratarea intramoleculară,
- ruperea legaturii $\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}-O\overset{\vert}{\underset{\vert}{\vert}}-H$ $(R-O\overset{\vert}{\underset{\vert}{\vert}}-H)$ cu formare de derivaţi, cum sunt: reacţia cu metale active, formarea de esteri, oxidarea.

Reacţia cu metalele active

Alcoolii reacţionează cu metalele active (Na, K, Al, Mg) formând alcoolaţi sau alcoxizi şi hidrogen gazos, reacţia fiind mai puţin violentă decât în cazul acizilor sau apei:

$$R-\ddot{\underset{..}{O}}-H + Na \longrightarrow R-\ddot{\underset{..}{O}}^{-}Na^{+} + 1/2\,H_2$$

Hidrogenul din grupa hidroxil a alcoolilor, mai poate fi înlocuit cu ioni metalici, folosind amiduri alcaline sau compuşi organo-metalici:

$$R-O-H \xrightarrow{+} \begin{cases} \xrightarrow{\overset{+}{Na}\overset{-}{NH_2}} R-O^{-}Na^{+} + NH_3 \\ \xrightarrow{HC\equiv\overset{-}{C}\overset{+}{Na}} R-O^{-}Na^{+} + HC\equiv CH \end{cases}$$

Alcoolaţii sunt substanţe ionice, posedând ionul alcoxil, $R\text{-}O^-$ (analog ionului hidroxil HO^-), alături de cationi metalici. Alcoxizii sunt sensibili la apă:în exces de apă, echilibrul este total deplasat spre dreapta şi se regenerează cantitativ alcoolul, fapt pentru care alcooxizii se prepară cu alcooli anhidri

$$R-O^{-}Na^{+} + H_2O \rightleftharpoons R-O-H + NaOH$$

Hidroliza alcoxizilor dovedeşte faptul că ionul alcoxil este mai bazic decât ionul hidroxil pe care-l poate deplasa din apă; alcooxizii sunt reactivi nucleofili puternici şi sunt utilizaţi în sinteza organică. De asemeni în sinteza organică, se foloseşte deseori sistemul alcool-sodiu ca sistem reducător

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Esterificarea alcoolilor

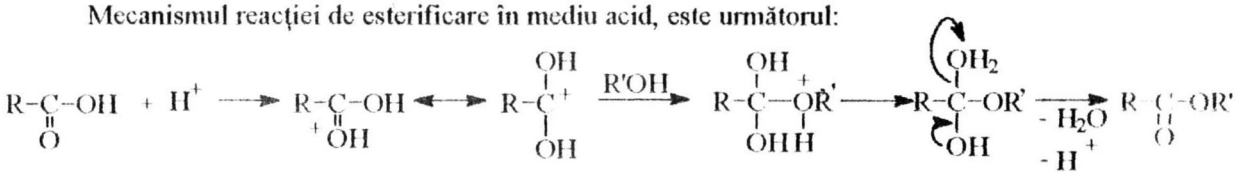
Alcoolii reacționează cu acizii organici și cu acizii minerali oxigenați, rezultând esteri ai acizilor organici și respectiv esteri ai acizilor minerali.

În cazul acizilor organici reacția de esterificare este reversibilă:

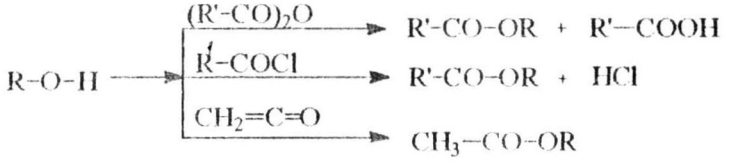
$$R-COOH + HOR' \rightleftharpoons R-COOR' + HOH$$

Deoarece esterificarea este lentă, se adaugă în concentrație mică un acid mineral cu rol de catalizator. Pentru a deplasa echilibrul în sensul formării esterului este necesară îndepărtarea apei sau distilarea esterului pe măsură ce se formează (în cazul în care este mai volatil decât acidul sau alcoolul).

Mecanismul reacției de esterificare în mediu acid, este următorul:



Alcoolii reacționează de asemenea și cu o serie de derivați ai acizilor, ca de exemplu: anhidride acide, cloruri acide cât și cu cetenă formând cu ușurință esteri:



Esterii minerali acizi sau neutri se obțin prin tratarea alcoolilor cu acizi minerali (sulfuric, azotic, fosforic) sau prin reacția acizilor minerali cu alchenele:

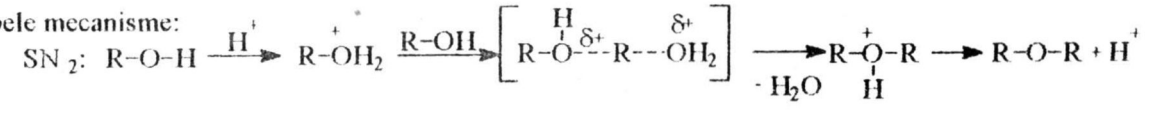
$$R\text{-}OH + HOSO_3H \rightarrow R\text{-}OSO_3H + HOH$$

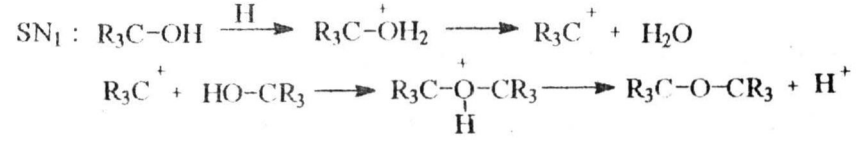
Obținerea eterilor

Alcoolii suferă o reacție intermoleculară de eliminare de apă, în prezența unor mici cantități de acizi minerali (de obicei H_2SO_4) formând eteri:

$$R-O-H + H-O-R \xrightarrow[-H_2O]{H^+} R-O-R$$

Din punct de vedere al mecanismului, reacția de eterificare pentru alcoolii primari decurge prin mecanism SN2, pentru alcoolii terțiari, prin mecanism SN1, iar pentru alcoolii secundari fiind posibile ambele mecanisme:

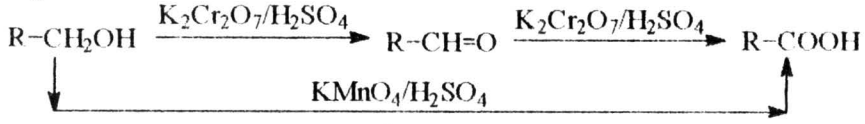




Oxidarea alcoolilor

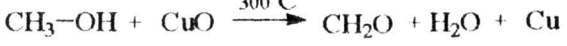
Compuşii care se pot forma prin oxidarea alcoolilor depind pe de o parte de tipul alcoolului (primar, secundar sau terţiar) supus oxidării şi pe de altă parte, de agentul de oxidare utilizat.

Alcoolii primari în prezenţă de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ se oxidează la aldehide, care se pot oxida mai departe la acid, în cazul unui contact mai îndelungat cu agentul oxidant, sau al utilizării unui agent de oxidare mai energic:



Obţinerea aldehidei ca produs final al reacţiei de oxidare, necesită îndepărtarea acesteia din masa de reacţie pe măsură ce se formează.

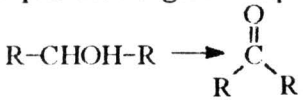
Alcoolii primari conduc doar la aldehide, printr-o reacţie de dehidrogenare ce are loc în prezenţa unei spirale de cupru, încălzită la 200-300°C, temperatură la care cuprul se transformă în oxid de cupru:



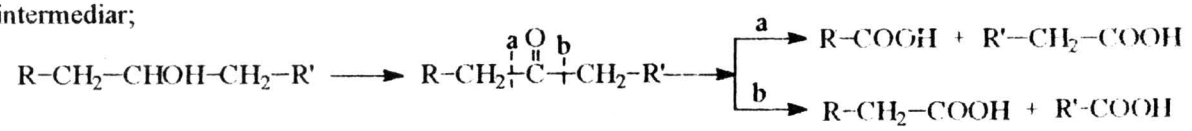
În procesele industriale de dehidrogenare, se lucrează în prezenţa unor cantităţi controlate de aer, oxigenul având rolul de acceptor pentru hidrogenul degajat, cu care formează apa.

Se mai poate realiza oxidarea alcoolilor primari la aldehide şi cu trioxid de crom în soluţie de piridină sau clorură de metilen sau cu bioxid de mangan (MnO_2) în solvenţi inerţi (hidrocarburi), aceşti reactivi fiind utilizaţi în cazul alcoolilor nesaturaţi producând oxidarea selectivă doar a grupei alcool.

Alcoolii secundari se oxidează la cetone, utilizând ca agenţi de oxidare $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, CrO_3/piridină, CrO_3/acid acetic sau prin dehidrogenare în prezenţă de cupru la 200-300°C:

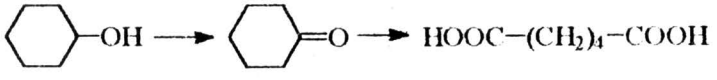


În cazul utilizării unui agent de oxidare mai energic, $KMnO_4/H_2SO_4$, cetonele suferă ruperi de legături C-C şi conduc la un amestec de patru acizi carboxilici, funcţie de structura cetonei obţinute intermediar;



când R=R', se obţine un amestec format doar din doi acizi carboxilici.

În cazul alcoolilor ciclici, oxidarea energică conduce la obţinerea unui acid dicarboxilic:



Alcoolii terţiari sunt rezistenţi la oxidare; în condiţii energice conduc la un amestec neunitar de acizi ce se formeaza prin ruperi de legături C-C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacția de oxidare a alcoolilor (primari și secundari) cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ are mare valoare analitică și se utilizează ca test al prezenței alcoolilor (exemplu, testul alcooscopic pentru automobiliști).

Substituția grupei hidroxil cu halogen

Alcoolii pot fi transformați în derivați halogenați prin reacția cu hidracizi, trihalogenuri de fosfor, fosfor și iod, clorură de tionil, clorură de sulfuril.

Hidracizii utilizați curent pentru această reacție sunt acidul clorhidric și acidul bromhidric, gazoși și anhidri.

$$R\text{-}OH + HX \rightarrow R\text{-}X + H_2O$$

Pentru alcoolii primari reacția se desfășoară printr-un mecanism SN2:

$$X^- + \underset{\text{ion de alcoxoniu}}{\overset{+}{R}OH_2} \longrightarrow \left[X^{\delta-} \cdots R \cdots {}^{\delta+}OH_2 \right] \longrightarrow X\text{-}R + H_2O$$

Pentru alcoolii terțiari, reacția se desfășoară printr-un mecanism SN1:

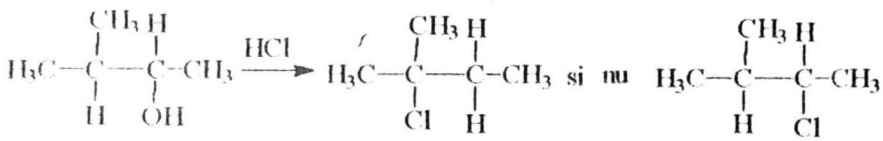
$$R_3C\text{-}OH + HX \rightleftharpoons R_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 + X^-$$

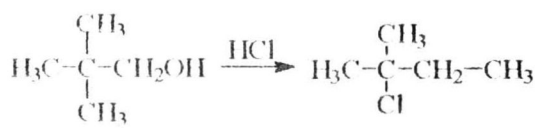
$$R_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R_3\overset{+}{C} + H_2O$$

$$R_3\overset{+}{C} + X^- \longrightarrow R_3CX$$

Alcoolii secundari pot reacționa după ambele mecanisme.

Ionul carboniu R^+ format, poate suferi transpoziții, fapt care explică de ce derivatul halogenat obținut are o structură diferită de cea a alcoolului inițial:



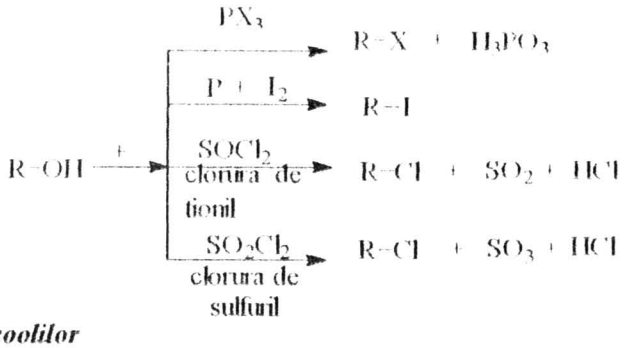


Obținerea derivaților halogenați prin reacția dintre alcooli și hidracizi, depinde atât de reactivitatea alcoolului (alil, benzil > terț > sec > prim) cât și de reactivitatea hidracidului (HI > HBr > HCl).

Descreșterea reactivității alcoolilor față de hidracid stă la baza reacției Lucas (reactivul Lucas fiind acidul clorhidric concentrat în care s-a dizolvat clorură de zinc anhidră) care permite diferențierea alcoolilor: un alcool terțiar reacționează imediat cu obținerea a două straturi distincte; alcoolul secundar reacționează în circa cinci minute conducând la obținerea unei tulbureli, iar un alcool primar nu reacționează, menținându-se o soluție limpede.

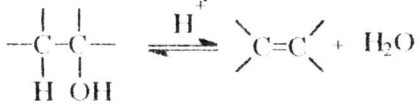
Obținerea de derivați halogenați din alcooli, se realizează utilizând și alți reactivi anorganici, conform următoarelor ecuații chimice:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Deshidratarea alcoolilor

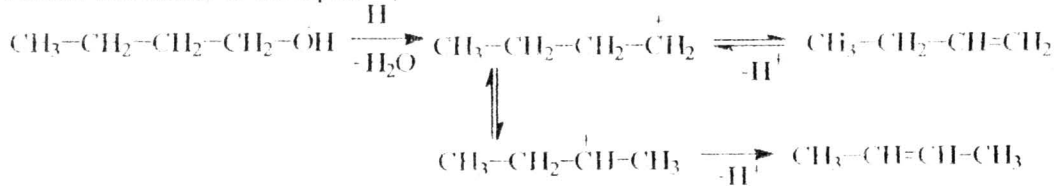
Prin eliminarea intramoleculară de apă, alcoolii conduc la alchene:



Reacția are loc în cataliză omogenă acidă (H_2SO_4, H_3PO_4), la cald (30-180°C) sau în cataliză heterogenă (catalizatori: Al_2O_3 sau SiO_2-Al_2O_3), la 300-400°C.

Mecanismul reacției de eliminare intramoleculară de apă are loc prin obținerea intermediară de carbocationi R^+, fapt care explică posibilitatea obținerii și de produși de transpoziție:

Produșii de transpoziție se explică prin tendința carbocationului format de a trece într-un carbocation mai stabil, de exemplu:



Reactivitatea alcoolilor în această reacție scade în ordinea: terț > sec > prim, ea fiind dictată de stabilitatea carbocationului ce se formează: $R^+_{terț} > R^+_{sec} > R^+_{prim}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

11.1.2. Alcooli di- şi polihidroxilici

11.1.2.1. Metode de obţinere

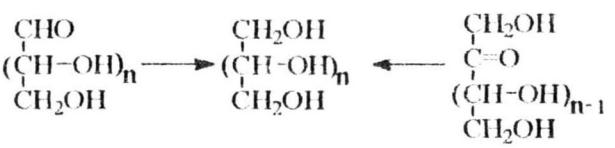
Alcoolii dihidroxilici (dioli) şi alcoolii polihidroxilici (poliolii) se obţin prin extinderea metodelor generale de sinteză ale alcoolilor monohidroxilici:

- hidroliza halohidrinelor:

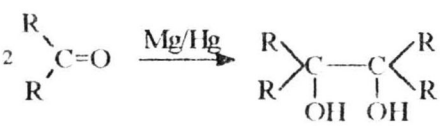
- hidroliza epoxizilor:

- oxidarea alchenelor cu permanganat:

- reducerea hidroxialdehidelor sau hidroxicetonelor:



- dimerizarea reductivă a compuşilor carbonilici, cunoscută si sub denumirea de condensare pinacolică:



Dintre dioli, glicolii (1,2-diolii) prezintă importanţă mai mare decât izomerii lor 1,3- şi respectiv 1,4-diolii.

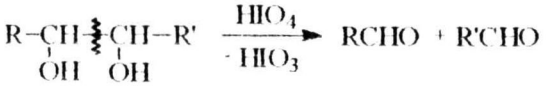
11.1.2.2. Proprietăţi chimice specifice

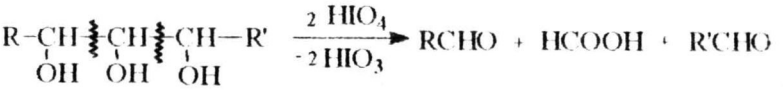
Pe lângă proprietăţile chimice normale ale grupelor hidroxil, diolii şi poliolii prezintă şi câteva proprietăţi specifice:

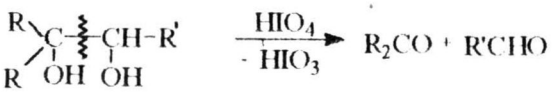
- o aciditate mai mare comparativ cu alcoolii monohidroxilici, fapt care se explică prin efectul sumativ al acidităţii slabe a fiecărei grupe hidroxil; creşterea acidităţii se constată prin reacţia acestor compuşi cu hidroxizi (nu numai cu metale) de sodiu, calciu, plumb;

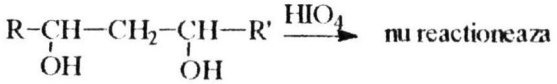
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ruperea oxidativă a legăturii C-C, utilizând ca agenți de oxidare tetraacetatul de plumb, acidul periodic sau permanganatul de potasiu. Cel mai des se întrebuințează acidul periodic pentru obținerea de informații asupra structurii, atât prin determinări calitative cât și cantitative.

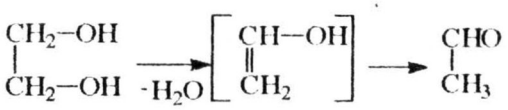


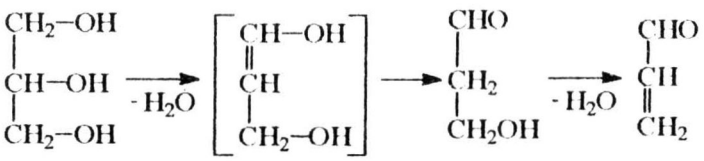




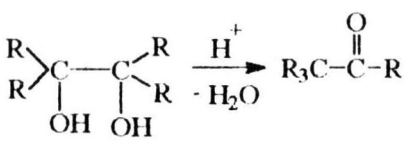


- deshidratarea glicolilor în cataliză acidă la cald, conduce la compuși carbonilici și nu la alchene:





- glicolii diterțiari suferă o deshidratare cu transpoziție, cunoscută sub numele de transpoziția pinacolică:



11.2. Fenoli

Fenolii formează cea mai importantă grupă de combinații hidroxilice, fiind folosiți în cantități mari în industria coloranților, medicamentelor și la obținerea unor sorturi de materiale plastice.

Fenolii se clasifică în general, după numărul de grupe hidroxil prezente pe nucleul aromatic, în:

- fenoli monohidroxilici
- fenoli di- și polihidroxilici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

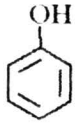
De asemenea fenolii se pot clasifica şi după hidrocarbura aromatică de la care derivă, dar acest criteriu este mai puţin utilizat ca cel anterior.

11.2.1. Fenoli monohidroxilici

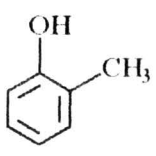
11.2.1.1. Clasificare şi nomenclatură

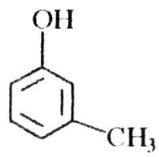
Fenolii monohidroxilici se clasifică deseori după hidrocarbura aromatică de la care provin, de exemplu:

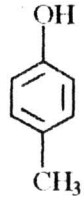
- fenol, de la benzen:



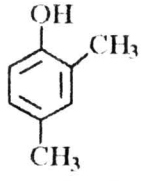
- crezoli, de la toluen:





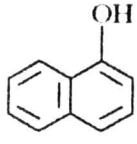


- xilenoli, de la xilen:

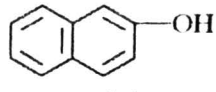


2,4 - xilenol

- naftoli, de la naftalină:



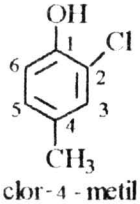
α - naftol



β - naftol

Fenolii se denumesc în mai multe moduri, ca de exemplu:

- denumiri uzuale, comune
- denumiri realizate prin desemnarea prin cifre a poziţiei substituentului sau substituenţilor existenţi în moleculă, numerotarea poziţiilor începând cu cea ocupată de grupa hidroxil:



2 - clor - 4 - metil - fenol

11.2.1.2. Metode de obţinere

Din gudroanele de la distilarea cărbunilor de pământ

Fenolul şi crezolii se găsesc, în cantităţi variabile, în gudroanele obţinute la distilarea uscată a cărbunilor de pământ din care se izolează prin dizolvare în soluţii de hidroxid. Din soluţiile de fenoxizi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

astfel obținute, fenolii se pun în libertate prin acidulare. Urmează extracția fenolilor cu un solvent organic adecvat, iar prin distilare fracționată se separă termenii individuali.

Topirea alcalină a sărurilor acizilor sulfonici aromatici

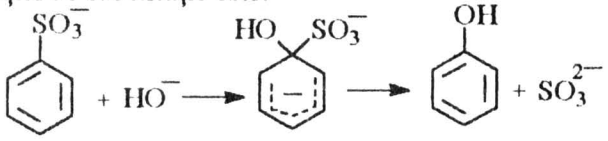
Sărurile de sodiu sau potasiu ale acizilor sulfonici aromatici dau la încălzire (250-300°C) cu hidroxizii alcalini (topitură alcalină), fenoxizi, din care, prin acidulare, se obțin fenoli:

$$Ar{-}H + H_2SO_4 \xrightarrow[-\,HOH]{} Ar{-}SO_3H \xrightarrow[-\,HOH]{NaOH} Ar{-}SO_3Na$$

$$Ar{-}SO_3Na + NaOH \longrightarrow Ar{-}ONa + Na_2SO_3$$

$$Ar{-}ONa + HX \longrightarrow Ar{-}OH + NaX$$

Mecanismul reacției de substituție este:



Reacția are loc în două etape: o etapă lentă de formare a intermediarului anionic și o etapă rapidă, în care are loc eliminarea anionului sulfit.

Din amine primare prin intermediul sărurilor de diazoniu

Prin tratarea aminelor primare aromatice cu acid azotos se obțin săruri de diazoniu, stabile în soluție apoasă la rece. La încălzirea acestor soluții are loc descompunerea sărurilor de diazoniu, cu degajare de azot și formare de fenoli.

$$Ar{-}NH_2 + O{=}N{-}OH + HCl \xrightarrow{0^\circ C} [Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\,\overset{-}{Cl} + 2\,HOH$$

$$[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\,\overset{-}{Cl} + HOH \xrightarrow{t^\circ C} Ar{-}OH + N_2 + HCl$$

Hidroliza derivaților clorurați aromatici are loc în condiții foarte energice în prezența hidroxidului de sodiu la 300°C și 150-200 atm. Reacția clorbenzenului cu hidroxid de sodiu conduce la fenol (produs secundar difenileter) :

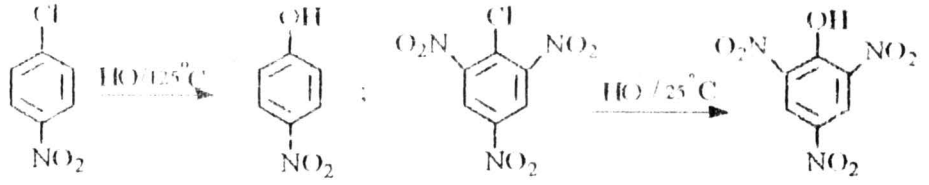
$$C_6H_5Cl + 2\,NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl$$

$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

$$C_6H_5ONa + C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5{-}O{-}C_6H_5 + NaCl$$

Substituirea halogenului cu grupa hidroxil, greu de realizat pentru compușii aromatici monohalogenați, se realizează mai ușor în cazul unor derivați halogenați aromatici în care atomul de halogen este activat de grupe atrăgătoare de electroni aflate în pozițiile orto sau para:

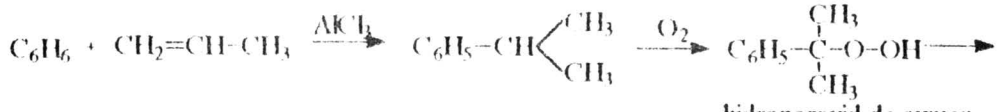
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Din izopropilarene (metoda fenol-acetonă)

Reacţia are două etape distincte: formarea hidroperoxidului de izopropilbenzen (cumen) şi transformarea acestuia în fenol şi acetonă.

Hidroperoxidul de cumen se obţine din izopropilbenzen şi aer în prezenţă de promotori, printr-un mecanism radicalic înlănţuit; apoi, în mediu acid, are loc transformarea în fenol şi acetonă, după un mecanism ionic:



hidroperoxid de cumen

ion de oxoniu

11.2.1.3. Proprietăţi fizice

Fenolii monohidroxilici sunt substanţe lichide sau solide, cu miros caracteristic, puţin solubili în apă, solubili în alcool şi eter. Solubilitatea fenolului în apă este de 6,7%, a crezolului sub 2%.

Fenolii în stare pură sunt incolori, dar după un timp se colorează în roşu datorită acţiunii oxigenului din aer.

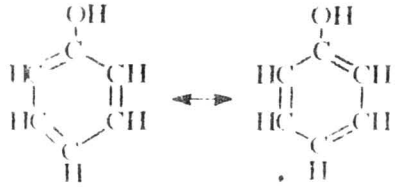
Densitatea fenolilor este mai mare decât a apei.

Fenolii sunt toxici; au acţiune caustică, iritantă asupra pielii.

Grupa hidroxil din molecula fenolilor determină asocieri prin legături de hidrogen intermoleculare, dar mai slabe ca la alcooli. Se pot forma şi legături de hidrogen intramoleculare, în cazul în care există substituenţi capabili de a da naştere unor astfel de interacţiuni şi situaţi la o distanţă convenabilă faţă de grupa hidroxil (de regulă în izomeri orto).

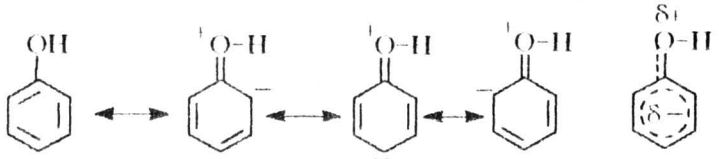
11.2.1.4. Structură şi proprietăţi specifice

Fenolul poate fi reprezentat prin două formule limită de tip Kekulé:

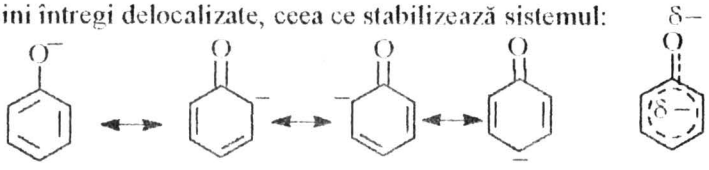


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Între electronii neparticipanți ai oxigenului și electronii π ai benzenului are loc o conjugare p- π în urma căreia atomul de oxigen se pozitivează, iar nucleul se îmbogățește în electroni:



Ionul fenoxid, $C_6H_5O^-$, este mai stabilizat prin conjugare decât fenolul liber. Sarcina negativă este mai puțin localizată la oxigen, fiind delocalizată în inelul benzenic; structurile limită nu au sarcini despărțite ci au sarcini întregi delocalizate, ceea ce stabilizează sistemul:



Structura electronică a fenolului și ionului fenoxid are consecințe asupra reactivității nucleului și a grupei hidroxil.

Aciditatea fenolilor

Fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii. Echilibrul în reacția cu apa:

$$Ar{-}OH + HOH \rightleftharpoons Ar{-}O^- + H_3O^+$$

este deplasat mai mult spre dreapta în fenoli decât în alcooli, datorită pozitivării oxigenului din fenolul liber și stabilizării mai mari prin conjugare a ionului fenoxid în comparație cu fenolul, ambele efecte favorizând desprinderea protonului de atomul de oxigen, deci aciditate mai mare.

Aciditatea fenolilor substituiți variază cu natura substituentului din nucleu (a efectului electronic al substituentului): substituenții atrăgători de electroni măresc aciditatea, iar cei respingători o micșorează.

11.2.1.5. Proprietăți chimice

În fenoli, Ar-OH, influența reciprocă între radicalul aril și grupa funcțională hidroxil se manifestă prin:

- creșterea acidității grupei hidroxil comparativ cu alcoolii datorită influenței radicalului aromatic;
- creșterea reactivității nucleului aromatic datorită influenței grupei hidroxil, reacțiile de substituție electrofilă realizându-se mai ușor, comparativ cu benzenul.

Reactivitatea fenolilor trebuie discutată din două puncte de vedere:

- reacții datorate grupei hidroxil, cum ar fi formarea de săruri, obținerea de esteri și de eteri;
- reacții datorate nucleului aromatic, cum ar fi reacții de substituție tipice arenelor: nitrarea, sulfonarea, halogenarea, alchilarea, , carboxilarea dar și unele noi reacții de substituție cum ar fi: acilarea,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nitrozarea, cuplarea cu săruri de diazoniu, condensarea cu formaldehidă şi alţi compuşi carbonilici, reacţia de formilare.

Reacţii ale grupei hidroxil

Formarea de săruri. Fenoxizi

Având caracter acid, fenolii reacţionează atât cu hidroxizii alcalini cât şi cu carbonaţii alcalini rezultând fenolaţi sau fenoxizi:

$$Ar\text{-}OH + NaOH \rightarrow Ar\text{-}O^-Na^+ + HOH$$

Fenolii lichizi reacţionează şi cu metalele alcaline. Spre deosebire de acizii carboxilici, fenolii nu reacţionează cu bicarbonatul de sodiu, (nu se dizolvă în acesta) deoarece au caracter acid mai slab decât acizii carboxilici. Fenolii substituiţi cu grupei nitro, având caracter acid mai pronunţat pot reacţiona cu bicarbonatul de sodiu pentru a da fenoxizii corespunzători.

Fenoxizii metalelor alcaline sunt parţial hidrolizaţi în soluţie apoasă, imprimând acestor soluţii o reacţie bazică.

Din fenoxizi, prin acidulare, se pot pune în libertate fenolii. Pentru acidulare se pot folosi chiar acizi slabi, cum este acidul carbonic (bioxidul de carbon); pe această cale se pot separa fenolii de acizii organici inferiori (formic, acetic) care nu sunt puşi în libertate de acidul carbonic:

$$C_6H_5\text{-}O^-Na^+ + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}OH + NaHCO_3$$

Ionul fenoxid este o bază mai slabă decât ionul hidroxid şi evident decât ionul alcoxid, fapt care se explică prin conjugare (sarcina negativă nu este localizată la oxigen ca în alcoxid, ci este disipată şi în nucleu). Tot datorită conjugării din ionul fenoxid este de înţeles şi caracterul nucleofil mult mai slab al acestuia comparativ cu ionul alcoxid.

Reacţia cu clorură ferică

Fenolii reacţionează cu clorura ferică proaspăt dizolvată în apă, formând compuşi de forma: $Ar\text{-}OFe^{2+}$, colorați. Această reacţie serveşte la recunoaşterea analitică a fenolilor; de exemplu coloraţii violete dau: fenolul, rezorcina, α-naftolul, acidul salicilic; coloraţii albastre dau: crezolii, hidrochinona, fluoroglucina; coloraţii verzi dau: pirocatechina, β-naftolul.

Transformarea fenolilor în eteri se face in special prin tratarea fenoxizilor cu halogenuri de alchil sau cu dialchilsulfaţi:

$$Ar\text{-}ONa + X\text{-}R \rightarrow Ar\text{-}O\text{-}R + NaI$$

$$Ar\text{-}ONa + (CH_3O)_2SO_2 \rightarrow Ar\text{-}O\text{-}CH_3 + NaOSO_3CH_3$$

Eterificarea directă în mediu acid nu are loc în seria fenolilor derivaţi de la benzen, în schimb naftolii se eterifică prin încălzire cu alcool metilic şi acid clorhidric:

$$C_{10}H_7\text{–}OH + CH_3OH \xrightarrow{H^+} C_{10}H_7\text{–}OCH_3 + HOH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Eterii metilici ai fenolilor se obţin uşor prin reacţia fenolilor cu diazometan

$$Ar\text{-}OH + CH_2N_2 \rightarrow Ar\text{-}O\text{-}CH_3 + N_2$$

Transformarea fenolilor în esteri se poate face, indirect, prin acţiunea clorurilor acide sau a anhidridelor asupra fenolilor:

$$Ar\text{-}OH + R\text{-}COCl \rightarrow Ar\text{-}OCOR + HCl$$

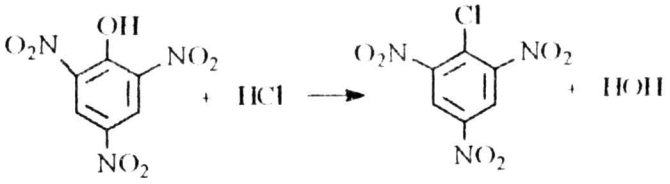
$$Ar\text{-}OH + (R\text{-}CO)_2O \rightarrow Ar\text{-}OCOR + RCOOH$$

Se lucrează în prezenţă de piridină pentru a neutraliza acidul format în mediul de reacţie.

Relativ recent s-a demonstrat că se poate realiza şi esterificarea directă în mediu acid a fenolilor, eliminând continuu apa din mediul de reacţie prin antrenare azeotropă cu toluen:

$$CH_3{-}C_6H_4{-}OH + R{-}COOH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}C_6H_4{-}OCOR + HOH$$

Substituţia grupei hidroxil cu alţi atomi sau grupe de atomi se face foarte greu deoarece atomul de oxigen este strâns legat de nucleul aromatic. Prezenţa în nucleu a mai multor grupe nitro puternic atrăgătoare de electroni favorizează substituţia nucleofilă a grupei OH cu Cl, rezultând clorura de picril:



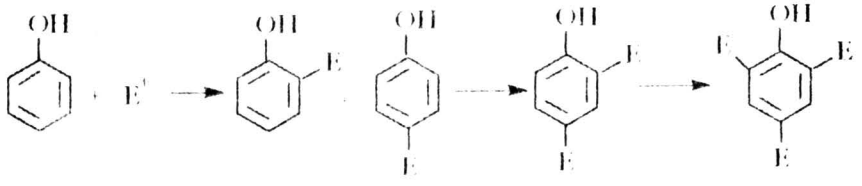
Din β-naftol prin încălzire cu o soluţie apoasă de sulfit de amoniu şi amoniac sub presiune la 150°C rezultă β-naftalină:

$$C_{10}H_7\text{-}OH + NH_3 \rightarrow C_{10}H_7\text{-}NH_2 + HOH$$

Reacţii ale nucleului aromatic

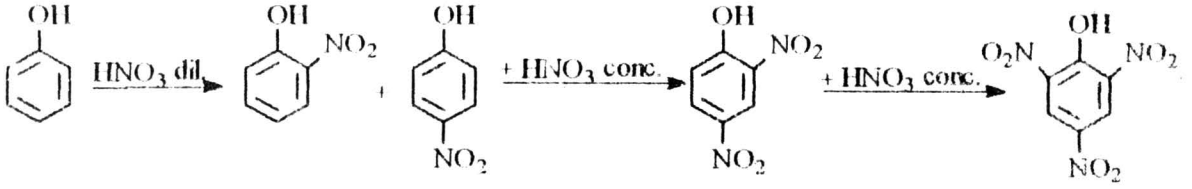
Reacţiile de substituţie în nucleul aromatic al fenolilor se desfăşoară printr-un mecanism de substituţie electrofilă, noul substituent fiind orientat de către grupa hidroxil, în poziţia orto sau para.

Grupa hidroxil, susbtituent de ordinul I, care posedă efecte $-I_s$ şi $+E_m$, activează nucleul benzenic prin mărirea densităţii electronice în nucleu, în poziţiile orto şi para. Compuşii monosubstituiţi se obţin în condiţii blânde de reacţie; folosirea de condiţii energice, similare, obţinerii derivaţilor monosubstituiţi ai benzenului, conduce în cazul fenolului la obţinerea de derivaţi di şi trisubstituiţi:



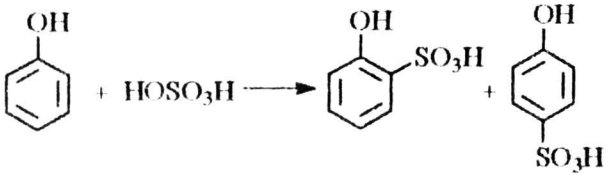
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nitrarea fenolului se poate produce doar cu acid azotic diluat, cu obținerea unui amestec de o- și p-nitrofenol; continuând nitrarea cu acid azotic concentrat se obține 2,4-dinitrofenol și 2,4,6-trinitrofenol:



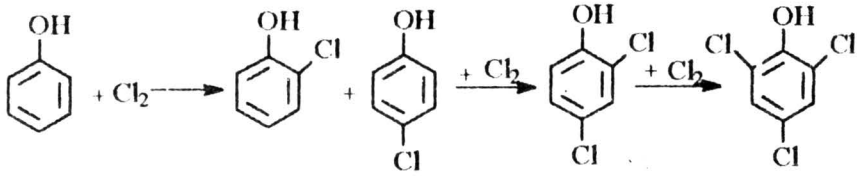
2,4,6-Trinitrofenolul este cunoscut sub denumirea de acid picric, deoarece grupa hidroxil posedă o aciditate crescută, fapt datorat efectului atrăgător de electroni al celor trei grupe nitro din moleculă.

Sulfonarea fenolului conduce la un amestec de acizi orto și para -fenolsulfonici:



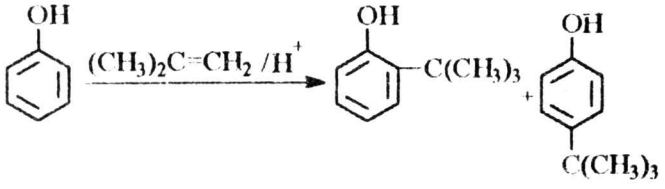
Proporția în izomer para crește dacă se lucrează la temperatură ridicată. Izomerul orto se transpune în izomer para prin încălzire îndelungată.

Halogenarea fenolilor se face mult mai ușor în comparație cu hidrocarburile respective. Prin clorurarea fenolului rezultă inițial un amestec de orto și para-clorfenol apoi 2,4-diclorfenol și prin clorurare avansată 2,4,6-triclorfenol.



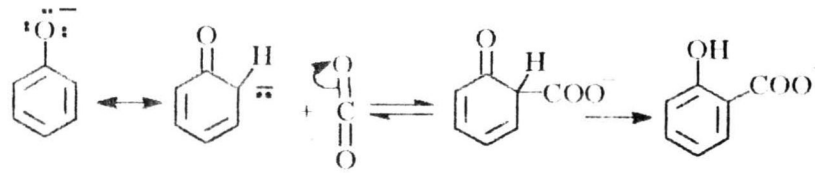
Prin adăugare de apă de brom la o soluție apoasă de fenoxid de sodiu precipită imediat, la rece, 2,4,6-tribromfenolul, insolubil. Această reacție cantitativă este utilizată pentru dozarea fenolului.

Alchilarea fenolului se face cu ușurință prin tratare cu alchene în prezență de catalizatori acizi (H_2SO_4, HF_3, $AlCl_3$) în pozițiile orto și para:

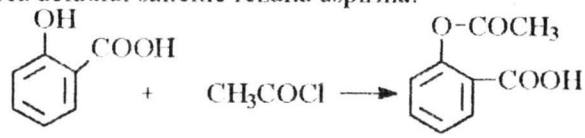


Sinteza Kolbe: prin tratarea fenolului (fenoxid) cu bioxid de carbon (reactant electrofil) la presiune, se obține sarea de sodiu a acidului orto-hidroxibenzoic (acid salicilic):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

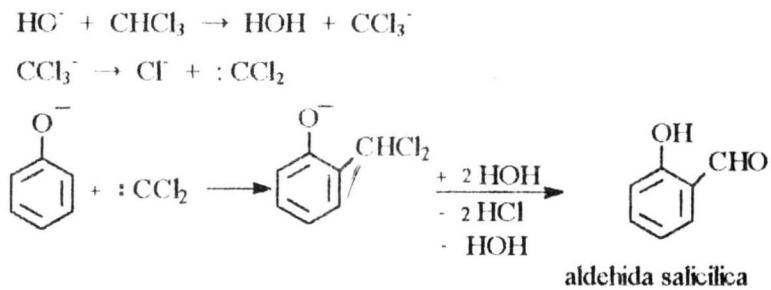


Prin acetilarea acidului salicilic rezultă aspirina:



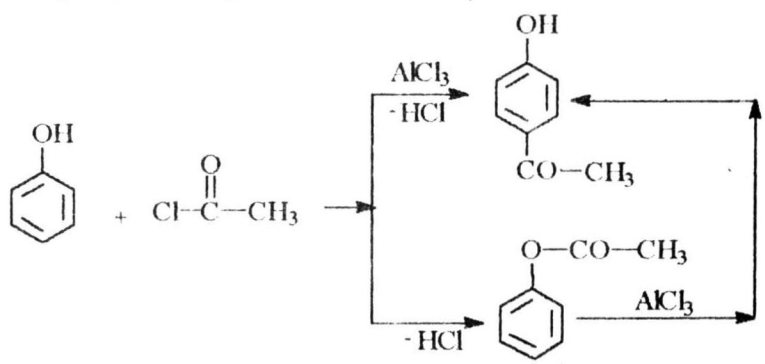
Reacţia Reimer-Tiemann: constă în reacţia dintre fenol, cloroform şi hidroxid de sodiu când rezultă orto şi para-hidroxialdehide aromatice.

În această reacţie se formează intermediar o carbenă diclorurată care este foarte reactivă şi care funcţionează ca un reactant electrofil; diclorderivatul intermediar conduce prin hidroliză la aldehidă:



aldehida salicilica

Sinteza Friedel-Crafts aplicată la fenoli conduce la obţinerea unor cetone fenolice:



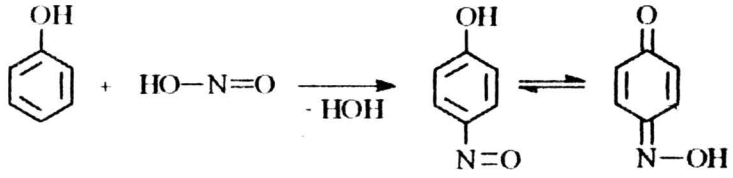
Cetonele fenolice se pot obţine şi prin tratarea esterilor fenolilor cu clorură de aluminiu care determină o transpoziţie cu migrarea grupei acil, de preferinţă în para.

Condensarea fenolilor cu compuşi carbonilici. Fenolii se condensează uşor cu aldehidele şi cetonele inferioare, în soluţie alcalină sau acidă, la rece, conducând la compuşi micromoleculari care prin încălzire conduc la compuşi macromoleculari, denumiţi fenoplaste.

Din punct de vedere industrial, prezintă o importanţă deosebită reacţia de condensare a fenolului cu aldehida formică (vezi compuşi carbonilici).

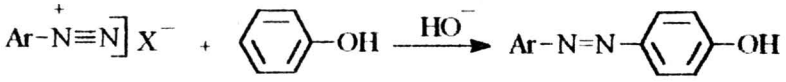
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nitrozarea fenolilor: se face prin tratarea cu acid azotos la rece, rezultând p-nitrozofenolul care se izomerizează în chinon-monoximă:



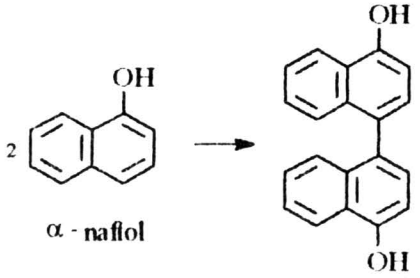
Cuplarea fenolului cu săruri de diazoniu este o reacţie de substituţie electrofilă unde $Ar-\overset{+}{N}\equiv N]$ este reactantul electrofil.

Reacţia de cuplare cu fenolii se desfăşoară în mediu bazic şi are loc în poziţia orto sau para faţă de gruparea hidroxil.



Pe calea acestei reacţii se obţin coloranţii azoici.

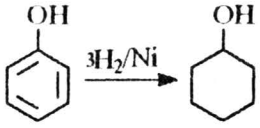
Oxidarea fenolilor se face destul de uşor cu majoritatea oxidanţilor obţinându-se amestecuri complexe din care se izolează greu produşi definiţi. Sub influenţa unor oxidanţi slabi, naftolii trec în derivaţi de la dinaftil:



α - naftol

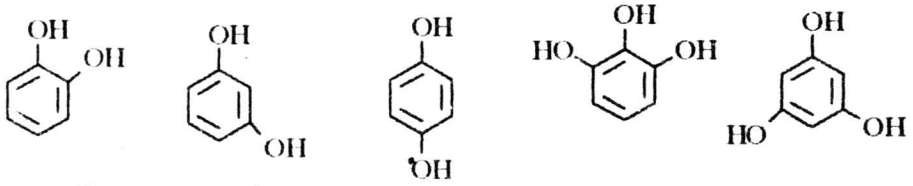
1,1' - dihidroxidinaftil

Hidrogenarea catalitică a fenolilor se poate efectua în fază gazoasă în prezenţă de nichel la 180°C sau în fază lichidă cu hidrogen sub presiune. Din fenol se obţine astfel ciclohexanol alături de mici cantităţii de ciclohexanonă:



11.2.2. Fenoli di- şi polihidroxilici

Principalii difenoli sunt:



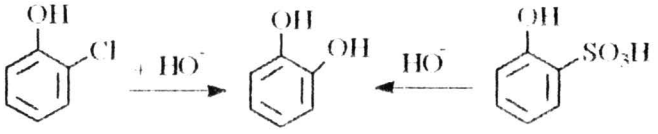
pirocatechina rezorcina hidrochinona pirogalol floroglucina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

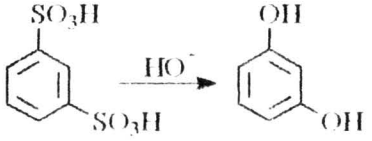
11.2.2.1. Metode de obținere

Fenolii polihidroxilici se obțin prin metode particulare, rezultate de multe ori prin adaptarea metodelor generale de preparare a fenolilor.

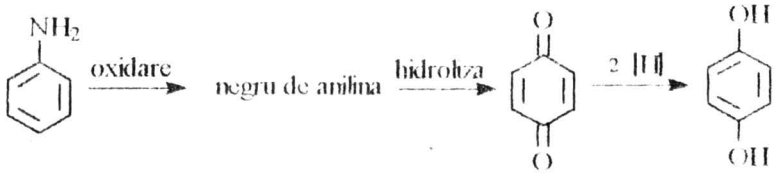
Pirocatechina se obține prin topirea alcalină a o-clor-fenolului sau a acidului orto-fenol-sulfonic:



Rezorcina se obține prin topirea alcalină a acidului m-benzen-disulfonic, format prin sulfonarea benzenului în condiții energice:

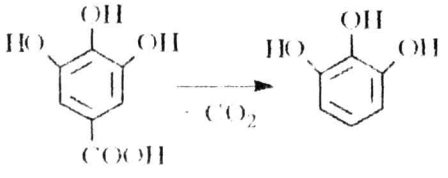


Hidrochinona se prepară pornind de la anilină care prin oxidare trece într-un compus cu structură complicată (negrul de anilină) și care hidrolizat trece în chinonă.Prin reducerea chinonei se obține hidrochinona:



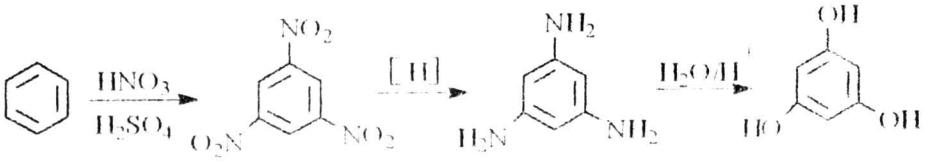
chinona

Pirogalolul se obține prin decarboxilarea acidului galic,izolat dintr-o serie de produși naturali:



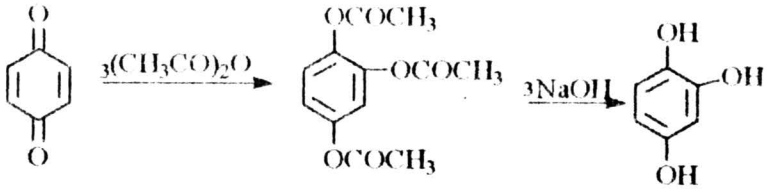
acid galic

Floroglucina se obține plecând de la benzen prin următoarea suită de reacții:



Hidroxihidrochinona se obține prin acțiunea anhidridei acetice asupra chinonei.Triacetatul rezultat conduce prin hidroliză la hidroxihidrochinonă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

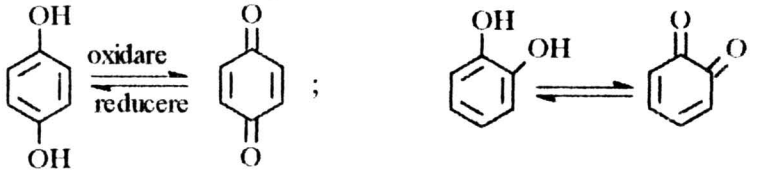


hidroxilhidrochinona

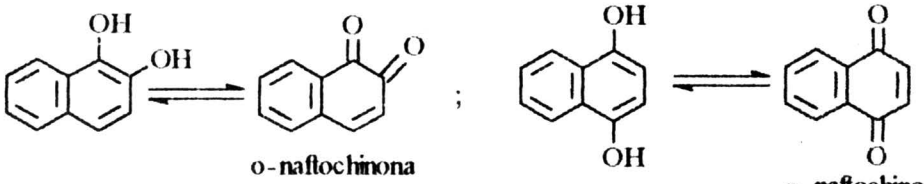
11.2.2.2. Proprietăţi chimice specifice

În afara proprietăţilor obişnuite ale fenolilor unii polifenoli au proprietăţi aparte.

Reacţii de oxido-reducere ale 1,2- şi 1,4-dihidroxibenzenilor:



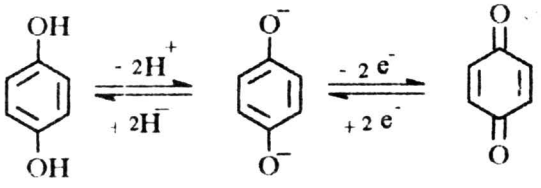
La fel se comportă şi 1,2- şi 1,4-dihidroxinaftalinele:



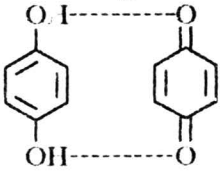
o-naftochinona p-naftochinona

Reacţiile de oxido-reducere joacă un rol important în procesele biochimice din organismele vii.

Reacţia de oxidare a hidrochinonei la chinonă constă în pierderea a doi electroni şi a doi protoni. Reacţia inversă de reducere a chinonei la hidrochinonă, constă în acceptarea a doi electroni şi a doi protoni.Sistemele în care pot avea loc, reversibil, reacţii de oxidare şi de reducere, se numesc **sisteme redox**. Reacţia de oxidare are loc la dianionul hidrochinonei:



Hidrochinonele formează cu chinonele respective complecşi moleculari (chinhidrone), coloraţi caracteristici fiecărei perechi de chinonă-hidrochinonă. Chinhidronele se formează în cursul oxidării hidrochinonelor la chinone, respectiv reducerii chinonelor la hidrochinone.. Cele două molecule sunt legate între ele prin legături de hidrogen.



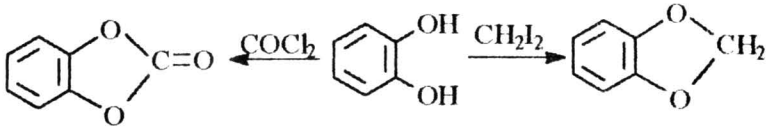
chinhidrona

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Difenolii 1,2- şi 1,4-dihidroxilici sunt agenţi reducători şi se utilizează în tehnica fotografică.

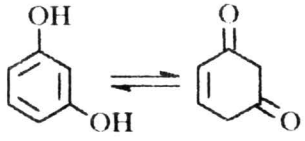
Reacţii specifice:

Fenolii 1,2-dihidroxilici, în mediu bazic, prin tratare cu diiodmetan, conduc la eteri metilenici, ciclici; prin tratare cu fosgen, conduc la obţinerea unui carbonat ciclic:



Tautomeria polifenol-policetonă

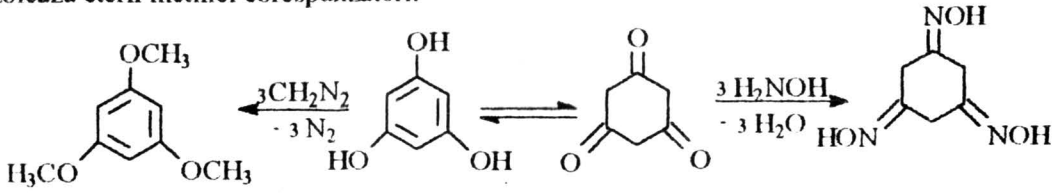
Rezorcina formează un tautomer dicetonic; Floroglucina formează un tautomer tricetonic.



rezorcina ciclohexendiona

Aceste forme tautomere pot fi puse în evidenţă cu ajutorul reactivilor specifici: hidroxilamină pentru forma cetonică şi diazometan pentru forma fenolică.

Astfel, pentru formele cetonice se izolează oximele corespunzătoare, iar pentru formele fenolice se izolează eterii metilici corespunzători:



Echilibrul tautomer este deplasat înspre una sau cealaltă formă, în funcţie de natura reactivului folosit.

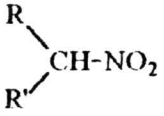
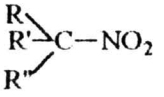
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

12. NITRO-DERIVAŢI

Nitro-derivaţii sunt compuşi organici ale căror molecule conţin o grupă nitro ($-NO_2$) legată de un radical de hidrocarbură. Pot fi consideraţi ca derivând de la acidul azotic, prin înlocuirea grupei OH cu un radical de hidrocarbură.

12.1. Clasificare şi nomenclatură

Nitro-derivaţii se pot clasifica după mai multe criterii:

- După natura radicalului hidrocarbonat în:
  - nitro-derivaţi alifatici ($R-NO_2$)
  - nitro-derivaţi aromatici ($Ar-NO_2$)
- După natura atomului de carbon de care este legată grupa nitro:
  - primari: $R-CH_2-NO_2$
  - secundari: 
  - terţiari: 

Nitro-derivaţii aromatici sunt terţiari deoarece atomul de carbon din nucleul aromatic este terţiar.

- După numărul grupelor nitro din moleculă:
  - mononitro-derivaţi: ($R-NO_2$)
  - dinitro-derivaţi: ($O_2N-R-NO_2$), etc.

Denumirea nitro-derivaţilor se realizează prin adăugarea prefixului ***nitro*** la numele hidrocarburii de la care derivă. Poziţia grupei nitro în moleculă se indică similar cu celelalte grupe funcţionale, iar numărul grupelor nitro din moleculă este precizat cu ajutorul particulelor multiplicative di-, tri- etc.

12.2. Structura grupei nitro

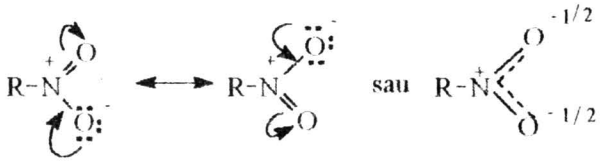
Teoria electronică prevede pentru structura nitro-derivaţilor o legătură covalentă simplă carbon-azot (legătura dintre radical şi grupa nitro), o legătură dublă azot-oxigen şi o legătură covalent coordinativă azot-oxigen:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conform acestei formule distanțele dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen ar trebui să fie de 1,37 Å pentru legătura N→O și de 1,15 Å pentru legătura N=O.

Măsurătorile fizice au arătat că în cazul grupei nitro nu există două tipuri de legături azot-oxigen, electronii acestor legături fiind delocalizați între cei trei atomi.

Conjugarea izovalentă face ca legăturile azot-oxigen din grupa nitro să fie egale (1,22 Å) și echivalente între ele:



I II III

Momentul de dipol mare al nitro-derivaților (3,13 D pentru nitrobenzen) și direcția momentului de dipol (direcția legăturii C-N) sunt argumente pentru formularea III a nitro-derivaților.

12.3. Metode de obținere

Nitrarea directă a hidrocarburilor saturate

Hidrocarburile saturate sunt nitrate direct cu acid azotic diluat (15-20%), la temperaturi de aproximativ 100^0C, în vase închise sau cu acid azotic concentrat, în fază de vapori la temperaturi în jur de 400^0C.

Reacția decurge după un mecanism radicalic, agentul de nitrare fiind hipoazotida (NO_2) provenită din acidul azotic:

$$HO-NO_2 \xrightarrow{t^0C} HO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2$$

$$R-H + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow R^{\bullet} + HNO_2$$

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow R-NO_2$$

Mecanismul nu este înlănțuit.

Ca produși secundari se obțin esteri ai acidului azotos ($R^{\bullet} + {}^{\bullet}ONO \longrightarrow R-O-NO$), precum și nitro-derivați cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă decât hidrocarbura supusă nitrării datorită unor ruperi homolitice ale catenei hidrocarbonate.

Din derivați halogenați alifatici și azotit de argint

Prin tratarea derivaților halogenați în care atomul de halogen este legat de un atom de carbon primar sau secundar cu azotit de argint se obțin nitro-derivații corespunzători:

$$R-CH_2X + AgNO_2 \longrightarrow R-CH_2-NO_2 + AgX$$

În cazul derivaților halogenați cu atomul de halogen legat de un carbon terțiar, în aceste condiții au loc reacții de eliminare (mecanism E 1) conducând la alchene.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nitrometanul se prepară în urma reacției dintre acidul monocloracetic și azotitul de sodiu. Are loc decarboxilarea acidului nitroacetic format inițial chiar în timpul reacției:

$$ClCH_2-COONa + NaNO_2 \longrightarrow O_2N-CH_2-COONa + NaCl$$

$$O_2N-CH_2-COONa \xrightarrow[-Na^+]{+H^+} O_2N-CH_2-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} CH_3-NO_2$$

Prin adiția tetroxidului de azot la alchene, în prezența oxigenului se obțin cu randamente mici 1,2-dinitroalcani alături de alți produși:

Nitrarea directă a hidrocarburilor aromatice și a compușilor heterociclici cu caracter aromatic reprezintă cea mai importantă metodă de sinteză a nitro-derivaților cu largi aplicații în chimia organică.

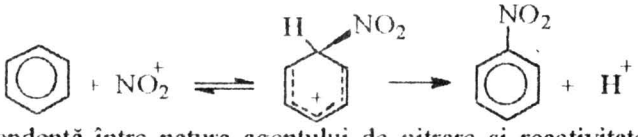
Reacția de nitrare a arenelor decurge după un mecanism de substituție electrofilă. Reactantul electrofil în acest caz este ionul de nitroniu (NO_2^+) care se găsește în concentrație mică în acidul azotic concentrat:

$$2\ HNO_3 \rightleftharpoons \overset{+}{H_2O}-NO_2 + \overset{-}{O}-NO_2$$

$$\overset{+}{H_2O}-NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{N}O_2$$

Cel mai utilizat reactiv pentru nitrarea directă a compușilor aromatici este amestecul nitrant format din acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat, deoarece în aceste condiții concentrația ionilor de nitroniu (NO_2^+) crește considerabil.

$$HNO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O_2 + H_3O^+ + 2\ HSO_4^-$$

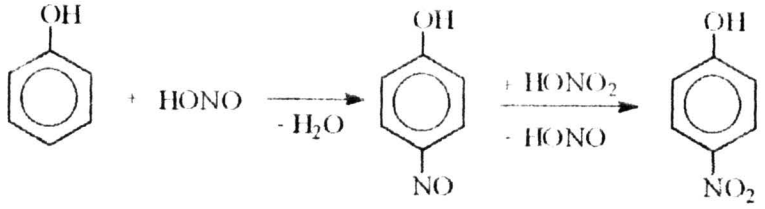


Există o interdependență între natura agentului de nitrare și reactivitatea compusului aromatic supus nitrării.

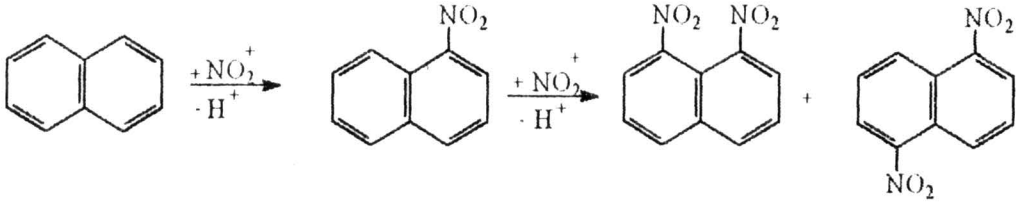
În cazul în care pe nucleul aromatic există substituenți de ordinul I care măresc densitatea de electroni pe nucleu (de exemplu, fenol, eteri fenolici, toluen) nitrarea se poate realiza ușor chiar cu acid azotic diluat; în schimb substituenții de ordinul II care dezactivează nucleul aromatic în reacțiile de substituție electrofilă prin micșorarea densității electronice pe nucleu (de exemplu, acidul benzoic, benzaldehida, nitrobenzenul și mai ales dinitrobenzenul) necesită un amestec nitrant format din acid azotic fumans și acid sulfuric oleum și temperaturi de reacție mai ridicate.

Spre deosebire de nitrarea arenelor, nitrarea fenolilor are loc mai întâi printr-o reacție de nitrozare (cu acidul azotos conținut de acidul azotic) urmată de oxidarea nitrozofenolului format inițial tot cu ajutorul acidului azotic care se reduce la acid azotos și astfel reacția continuă:

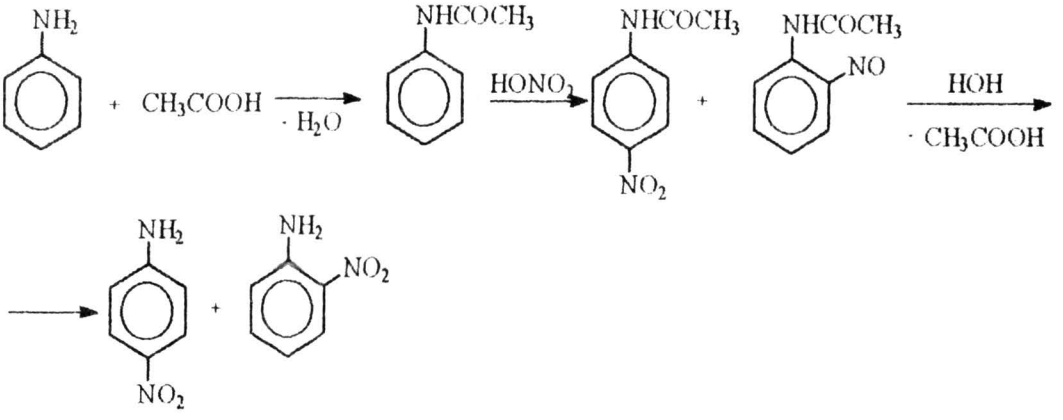
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Naftalina se nitrează numai în poziţia α, iar cea de-a doua grupă nitro intră pe ciclul benzenic nesubstituit (grupa nitro dezactivează ciclul benzenic pe care se găseşte)



Deseori reacţia de nitrare este însoţită de oxidare mai ales la încălzire. Din acest motiv substanţele care conţin grupe funcţionale uşor oxidabile, de exemplu aminele, se protejează (aminele se acilează):



12.4. Proprietăţi fizice

Nitro-derivaţii sunt substanţe lichide cu temperaturi de fierbere ridicate sau solide cristalizate. Sunt incolore sau slab gălbui. Culoarea se intensifică şi se închide odată cu creşterea numărului de grupe nitro din moleculă (efect hipercrom şi batocrom). Sunt insolubili în apă dar uşor solubili în alcool, eter, benzen.

Prin încălzire la temperatură ridicată polinitroderivaţii se descompun cu explozie (2,4,6-trinitrotoluenul se foloseşte ca exploziv).

În tabelul nr.12.1 sunt prezentate constantele fizice ale unor nitro-derivaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr.12.1. Constantele fizice ale unor nitro-derivaţi

Nitro-derivat	p.f.^{0}C	p.t.^{0}C	Solvent de recristalizare	n^{20}_D
Nitrometan	101	-	-	1,3818
Nitrobenzen	216	-	-	1,5532
o-Nitrotoluen	94/10 torri	-	-	1,5472
p-Nitrotoluen	101/10 torri	55	etanol	-
m-Nitrotoluen	-	52	etanol	-
1-Nitronaftalina	-	57	etanol	-
m-Dinitrobenzen	-	90	etanol	-
2,4-Dinitrotoluen	-	71	metanol	-
m-Nitrobenzaldehidă	-	58	etanol/apă	-
o-Nitrofenol	-	46	etanol	-
p-Nitrofenol	-	114	apă	-

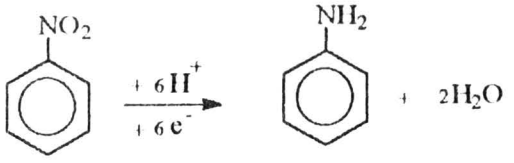
În spectrele I.R. nitro-derivaţii prezintă absorbţii intense la 1320 cm^{-1} şi 1515-1570 cm^{-1} datorate vibraţiilor de alungire simetrice şi respectiv asimetrice ale legăturilor N-O.

În spectrul RMN grupa nitro produce o dezecranare caracteristică a protonilor din poziţia α faţă de această grupă.

12.5. Proprietăţi chimice

. ***Reducerea nitroderivaţilor*** reprezintă cea mai importantă proprietate a acestora. În funcţie de agentul reducător şi de condiţiile de reacţie se pot obţine o serie de compuşi importanţi.

Reducerea totală cu fier şi acid clorhidric conduce la amine primare:



Electronii provin de la metal ,($2Fe \longrightarrow 2Fe^{3+} + 6e^-$), iar protonii provin de la acid sau de la apa din soluţia de acid clorhidric:

$$6HCl \rightleftharpoons 6H^+ + 6Cl^-$$

$$6H_2O \rightleftharpoons 6H^+ + 6HO^-$$

$$2Fe^{3+} + 6Cl^- \rightleftharpoons 2FeCl_3$$

$$2Fe^{3+} + 6HO^- \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reducerea nitro-derivaţilor la amine primare se poate efectua şi cu H_2 în prezenţă de catalizatori (Ni, Pd, Pt).

În cazul reducerii nitro-derivaţilor aromatici cu metale (Fe, Zn) în mediu neutru (de exemplu cu Zn şi clorură de amoniu) se obţin derivaţi ai hidroxilaminei:

$$Ar-NO_2 \xrightarrow[+\,4e^-]{+\,4H^+} Ar-NHOH + H_2O$$

Reducerile în mediu bazic (cu metale şi hidroxizi alcalini) conduc la compuşi cu doi atomi de azot în moleculă, uniţi între ei:

$$2\,Ar-NO_2 \xrightarrow[-3H_2O]{+\,6[H]} Ar-N(O)=N-Ar \xrightarrow[-H_2O]{+\,2[H]} Ar-N=N-Ar \xrightarrow{+\,2[H]} Ar-NH-NH-Ar \xrightarrow{+\,2[H]}$$

azoxiderivat — azoderivat — hidrazoderivat

$$\longrightarrow 2\,Ar-NH_2$$

Reacţia de reducere a nitro-derivaţilor constituie cea mai importantă metodă practică de obţinere a aminelor aromatice primare şi a altor compuşi cu azot (derivaţi de la hidroxilamina, azoderivaţi, hidrazoderivaţi etc.).

Tautomeria nitro-acinitro este specifică nitro-derivaţilor primari şi secundari.

Prin tratare cu hidroxizi alcalini, nitro-derivaţii primari şi secundari formează săruri izolabile ale formei tautomere acinitro:

$$R-CH_2-N(=O)-O \underset{+\,H^+}{\overset{-\,H^+}{\rightleftharpoons}} R-\ddot{C}H-N(=O)-O \longleftrightarrow R-CH=N(-\ddot{O}:^-)-O$$

forma nitro — forma acinitro

aci-Nitro-derivaţii pot fi transformaţi în compuşi carbonilici prin tratarea sărurilor lor cu exces de acid mineral:

$$2\,R-CH=N(-OH)-O \longrightarrow 2\,R-CH=O + N_2O + H_2O$$

Reacţia nitro-derivaţilor primari şi secundari cu acidul azotos

Nitroderivaţii primari dau cu acidul azotos nitroli (acizi nitrolici):

$$R-CH_2-NO_2 + HONO \longrightarrow R-\underset{NO}{CH}-NO_2 + H_2O$$

$$R-\underset{NO}{CH}-NO_2 \rightleftharpoons R-\underset{NOH}{C}=NO_2$$

nitrol

Cu nitro-derivaţii secundari acidul azotos formează pseudonitroli:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CH-NO_2 + HONO \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\underset{NO}{C}-NO_2 + H_2O$$

pseudonitrol

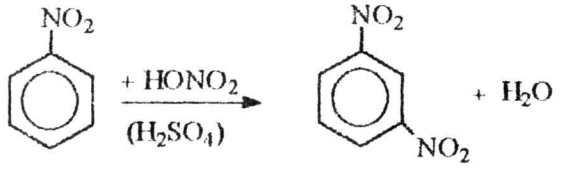
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Condensarea nitro-derivaților primari cu compuși carbonilici conduce la nitroalcooli și nitroalchene:

$$R-CH=O + CH_3-NO_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-NO_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{} R-CH=CH-NO_2$$

Nitro-derivații aromatici dau reacții de substituție la nucleul aromatic

Grupa nitro orientează substituția în poziția meta și totodată produce dezactivarea nucleului aromatic în SE (mai ales în poziția orto și para):



Nitrarea nitrobenzenului se realizează în condiții mai energice decât nitrarea benzenului.

Reprezentanții cei mai importanți ai nitro-derivaților sunt: ***nitrometanul*** folosit în sinteza organică și ca solvent pentru unele rășini sintetice, ***nitrobenzenul*** folosit în cantități mari la fabricarea anilinei și benzidinei, nitrotoluenii și meta dinitrobenzenul utilizați în industria coloranților după reducerea lor la aminele respective și ***2,4,6-trinitrotoluenul*** (trotil) folosit ca exploziv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

13. AMINE

Aminele sunt compuşi organici ce se obţin formal înlocuind unul, doi sau trei atomi de hidrogen din molecula amoniacului cu radicali de hidrocarbură.

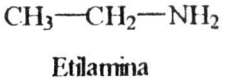
13.1. Clasificare şi nomenclatură

În funcţie de numărul atomilor de hidrogen înlocuiţi cu radicali de hidrocarbură aminele se clasifică în:

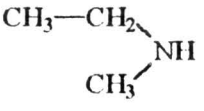
- amine primare: $R - NH_2$,
- amine secundare: R_2NH şi
- amine terţiare R_3N.

După natura radicalilor hidrocarbonaţi, aminele se pot clasifica în: amine alifatice, amine aromatice şi mixte. Exemple: $CH_3-CH_2-NH_2$ – etilamină; $C_6H_5-NH_2$ - fenilamină (anilina); $C_6H_5-NH-CH_3$ – N-metilanilină.

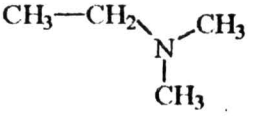
Denumirea aminelor se realizează adăugând sufixul ***amină*** la numele radicalului (radicalilor) de care este legat azotul sau adăugând prefixul ***amino, alchilamino sau dialchilamino*** la numele hidrocarburii de la care provine.



Etilamina
(Aminoetan)

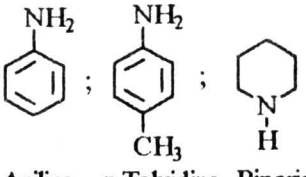


Etilmetilamina
(N-Metilaminoetan)



Dimetiletilamina
(N,N-Dimetilaminoetan)

Unele amine au denumiri uzuale nesistematice ca de exemplu:



Anilina p-Toluidina Piperidina

13.2. Metode de obţinere

Alchilarea amoniacului

În reacţia dintre amoniac si o halogenură de alchil se obţine un amestec de amină primară, secundară, terţiară şi sare de amoniu cuaternar.

Reacţia decurge după un mecanism SN în care reactantul nucleofil este amoniacul respectiv amina primară, secundară sau terţiară, iar substratul este derivatul halogenat primar sau secundar:

$$R-X + NH_3 \xrightarrow[-HX]{} RNH_2 \xrightarrow[-HX]{+R-X} R_2NH \xrightarrow[-HX]{+R-X} R_3N \xrightarrow{+R-X} R_4N]^{+}X^{-}$$

R= alchil primar sau secundar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De fapt în fiecare etapă a reacţiei se formeaza o sare de alchilamoniu care în exces de amoniac transferă un proton moleculei de amoniac, rezultând amina liberă:

$$:NH_3 + R{-}X \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3]X^- \xrightarrow[-NH_4X]{+NH_3} R{-}NH_2$$

$$R{-}NH_2 + R{-}X \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H_2]X^- \xrightarrow[-NH_4X]{+NH_3} R_2NH$$

$$R_2NH + R{-}X \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H]X^- \xrightarrow[-NH_4X]{+NH_3} R_3N$$

În final amina terţiară se alchileaza şi ea obţinându-se sarea cuaternară de tetralchilamoniu:

$$R_3N + R{-}X \longrightarrow R_4\overset{+}{N}]X^-$$

Metoda are valoare preparativă limitată deoarece se obţin amestecuri de compuşi greu de separat şi cu randamente mici.

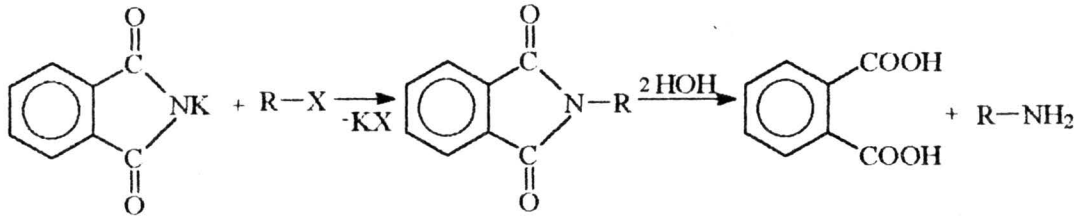
Din cauza reactivităţii scăzute compuşii halogenaţi aromatici nu sunt folosiţi în acest tip de reacţie, decât în cazuri speciale.

În locul amoniacului se pot alchila amine primare sau secundare obţinându-se amine secundare, respectiv terţiare : $C_6H_5\text{-}NH_2 + CH_3I \rightarrow C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_3 + HI$

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_3 + CH_3I \rightarrow C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2 + HI$$

Ca agenţi de alchilare ai amoniacului, respectiv ai aminelor se pot utiliza şi sulfaţii de alchil[$(RO)_2SO_2$], sulfaţii acizi de alchil [$(ROSO_3H)$].

O variantă a acestei metode constă în alchilarea ftalimidei potasice cu halogenuri de alchil primar (metoda Gabriel), urmată de hidroliză. Se obţin exclusiv amine primare alifatice:



N - alchilftalimida

Reducerea nitroderivaţilor

Prin reducerea nitroderivaţilor se obţin deseori numai amine primare. Reacţia de reducere se poate efectua utilizând metale active (Fe, Zn, Sn) şi acizi (HCl, H_2SO_4 etc.), hidrogen molecular în prezenţă de catalizatori sau alte sisteme reducătoare.

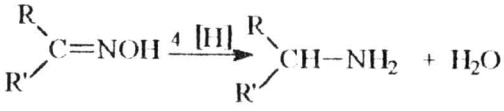
Reacţia se utilizează mai ales pentru sinteza aminelor primare aromatice folosite în industria coloranţilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

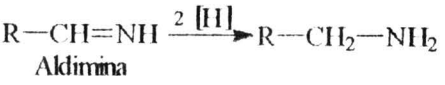
Reducerea iminelor şi oximelor

Din derivaţi funcţionali cu azot ai compuşilor carbonilici (oxime, imine, imine substituite) prin reducere se obţin deseori amine: $R-CH=NOH \xrightarrow{4\,[H]} R-CH_2-NH_2 + H_2O$

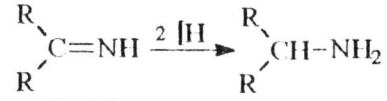
Aldoxima



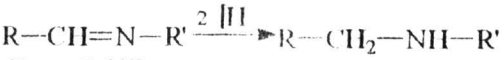
Cetoxima



Aldimina



Cetimina



Baza Schiff

Reducerea se face catalitic (H_2/Ni,Pd) sau cu agenţi reducători ($LiAlH_4$).

Reducerea derivaţilor funcţinali ai acizilor

Prin reducerea derivaţilor funcţionali ai acizilor carboxilici se obţin de asemenea amine:

- *Reducerea nitrililor* conduce în principal la amine primare:

$$R\text{-}C{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

Reacţia de reducere a nitrililor se poate efectua catalitic (H_2/ Ni,Pd), cu $LiAlH_4$ sau cu sodiu şi etanol.

- *Prin reducerea amidelor* se obţin de asemeni amine primare, iar de la amide substituite la azot se prepară amine secundare şi terţiare:

$$R\text{-}CONH_2 + 2\,H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + H_2O$$

$$R\text{-}CONH\text{-}R' + 2\,H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R' + H_2O$$

$$R\text{-}CON(R')_2 + 2\,H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}N(R')_2 + H_2O$$

Reducerea se realizează fie cu H_2 în prezenţă de CuO, CrO_3, la temperatură şi presiune ridicate, fie cu $LiAlH_4$ în eter etilic.

Degradarea Hoffmann. Degradarea Curtius

Degradarea Hoffmann a amidelor şi degradarea Curtius a azidelor conduc la amine primare cu un atom de carbon mai puţin în moleculă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, amidele la tratare cu soluții alcaline de hipoclorit sau hipobromit de sodiu trec în amine primare:

$$R{-}CONH_2 \xrightarrow{NaOCl} R{-}NH_2 + CO_2$$

Azidele acizilor carboxilici se descompun la încălzire în prezența apei formând de asemeni amine primare:

$$R{-}CON_3 \xrightarrow[-N_2]{t^oC} R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{+HOH}$$

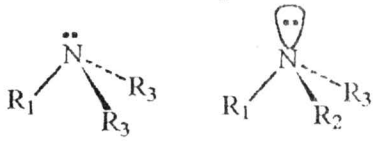
Azida — Izocianat (izomerizare)

$$\longrightarrow \quad R{-}NH{-}COOH \longrightarrow R{-}NH_2 + CO_2$$

13.3. Structură și proprietăți specifice

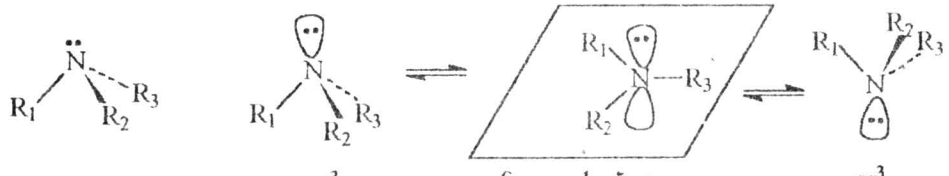
Fiind formal derivați ai amoniacului, aminele ca și amoniacul au la atomul de azot o pereche de electroni neparticipanți situați într-un orbital sp^3, electroni ce conferă aminelor proprietăți specifice clasei.

Molecula aminelor are structura unei piramide triunghiulare turtite, în vârful căreia se află atomul de azot:



Dacă se ia în considerare și orbitalul celor doi electroni neparticipanți molecula aminelor are forma unui tetraedru cu atomul de azot în centru, unde unul sau doi dintre cei trei substituenți pot fi atomi de hidrogen, ca în cazul aminelor secundare, respectiv primare.

În cazul în care $R_1 \neq R_2 \neq R_3$, ar fi posibilă apariția izomerilor optici (azot chiral), dar separarea izomerilor optici nu este posibilă datorită interconversiei rapide a celor doi enantiomeri:



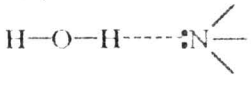
sp^3 — forma plană cu atomul de N hibridizat sp^2 — sp^3

13.4. Proprietăți fizice

Aminele inferioare sunt substanțe gazoase, termenii mijlocii sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Solubilitatea în apă a aminelor alifatice scade cu creșterea radicalului hidrocarbonat în timp ce solubilitatea în solvenți nepolari crește. Aminele aromatice sunt greu solubile în apă.

Solubilitatea crescută a aminelor alifatice în apă se datorește formării de legături de hidrogen între atomul de hidrogen din molecula apei și electronii neparticipanți de la azot:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste legături de hidrogen sunt însă mai slabe decât cele ale alcoolilor, datorită electronegativității mai mici a atomului de azot.

Acest fapt explică și temperaturile de fierbere mai mari ale alcoolilor decât cele ale aminelor cu masă moleculară apropiată.

13.5. Proprietăți chimice

Bazicitatea aminelor este datorată electronilor neparticipanți de la atomul de azot aminic care pot fixa protonul unui acid.

În soluție apoasă se stabilește un echilibru hidrolitic de tipul:

$$R{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{N}H_3 + HO^-$$

iar constanta de bazicitate se determină aplicând legea acțiunii maselor:

$$K_b = \frac{[R\text{-}\overset{+}{N}H_3][HO^-]}{[R\text{-}NH_2]}$$

În parantezele pătrate sunt trecute concentrațiile componentelor la echilibru.

În tabelul nr.13.1. sunt trecute constantele de bazicitate ale unor amine.

Tabelul nr.13.1. Constantele de bazicitate ale unor amine

Amina	K_b în apă la 25°C	Amina	K_b în apă la 25°C
Metilamină	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Anilina	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Dimetilamină	$5,2 \cdot 10^{-4}$	o-Toluidină	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Trimetilamină	$5,5 \cdot 10^{-4}$	m-Toluidină	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Etilamină	$3,4 \cdot 10^{-4}$	p-Toluidină	$11,8 \cdot 10^{-10}$
Dietilamină	$9,6 \cdot 10^{-4}$	Dimetilanilină	$11,5 \cdot 10^{-10}$
Trietilamină	$5,6 \cdot 10^{-4}$	Difenilamină	$7,6 \cdot 10^{-14}$
Ciclohexilamină	$4,4 \cdot 10^{-5}$		

După cum reiese din tabel, aminele alifatice sunt mai bazice decât cele aromatice datorită efectului $+I_s$ al radicalilor alchil în cazul aminelor alifatice, care determină o creștere a densității de electroni la atomul de azot, spre deosebire de cele aromatice unde are loc o conjugare p-π între electronii neparticipanți ai azotului și electronii π ai nucleului aromatic.

Bazicitatea aminelor descrește în ordinea:

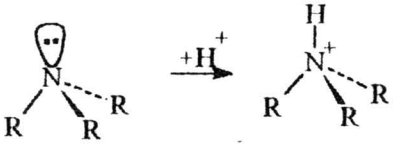
$$R_2NH > R_3N > RNH_2 > NH_3 > Ar\text{-}NH_2$$

unde: R = radical alifatic și Ar = radical aromatic

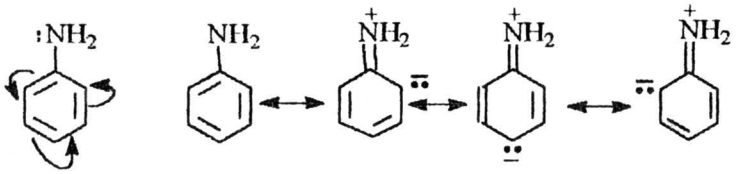
Teoretic aminele terțiare alifatice ar trebui să fie cele mai bazice; în realitate aminele terțiare sunt baze mai slabe decât aminele secundare deoarece prin fixarea protonului de electronii neparticipanți ai azotului sarea de amoniu tinde să adopte o configurație tetraedrică ceea ce presupune o apropiere spațială

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a celor trei radicali alchil care prin volumul lor se opun adoptării structurii tetraedrice şi deci tendinţa de a fixa protonul scade comparativ cu aminele secundare:



Bazicitatea scăzută a aminelor aromatice se datoreşte conjugării electronilor neparticipanţi de la azot cu electronii π ai nucleului aromatic, aşa cum reiese şi din structurile mezomere ale anilinei:



Reacţia aminelor cu acizii minerali conduce la săruri ale aminelor respective: uşor solubile în apă, greu solubile în solvenţi nepolari:

$$RNH_2 + HX \rightarrow RNH_3]^+X^-$$

$$R_2NH + HX \rightarrow R_2NH_2]^+X^-$$

$$R_3N + HX \rightarrow R_3NH]^+X^-$$

Regenerarea aminelor din sărurile lor se face prin tratare cu hidroxizi alcalini:

$$RNH_3]^+X^- + NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + NaX + H_2$$

Halogenurile de alchil (aril) amoniu se mai numesc şi halogenohidraţi. De exemplu:

$$CH_3\text{-}NH_2 + HCl \rightarrow CH_3\text{-}NH_3]^+Cl^-$$

clorură de metilamoniu sau clorhidrat de metilamină

Acilarea aminelor

În reacţia aminelor primare şi secundare cu acizi organici, cu cloruri acide sau cu anhidride acide rezultă amine acilate (amide substituite la azot):

$$C_6H_5{-}NH_2 + CH_3COOH \xrightarrow[-\,H_2O]{} C_6H_5{-}NH{-}COCH_3$$

N - acetilanilina
(acetanilida)

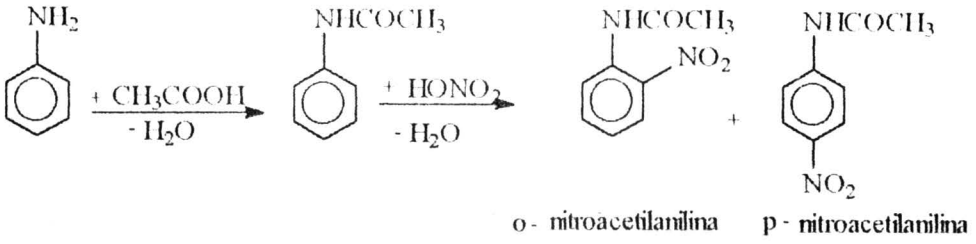
$$(CH_3)_2NH + CH_3COCl \xrightarrow[-\,HCl]{} (CH_3)_2N{-}COCH_3$$

acetildimetilamina
(N, N - dimetilacetamida)

$$\underset{\text{anilina}}{C_6H_5{-}NH_2} + \underset{\substack{\text{anhidrida}\\\text{acetica}}}{(CH_3CO)_2O} \longrightarrow \underset{\text{acetanilida}}{C_6H_5{-}NH{-}COCH_3} + \underset{\text{acid acetic}}{CH_3COOH}$$

Reacţia de acilare este utlizată mai ales pentru protrejarea grupei amino în reacţiile în care această grupă funcţională ar putea fi modificată (oxidare, nitrare, halogenare):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



o - nitroacetilanilina p - nitroacetilanilina

Reacţia aminelor cu acidul azotos

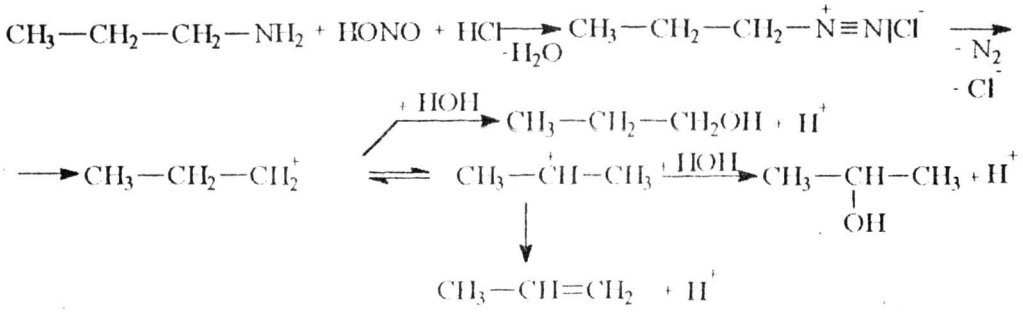
Aminele primare alifatice reactioneaza cu acidul azotos conducând la alcooli. Intermediar se formează o sare de diazoniu instabilă care se descompune chiar la temperaturi joase:

$$R-NH_2 + HONO + HCl \longrightarrow \underset{\text{sare de diazoniu instabila}}{R-\overset{+}{N}\equiv N|\overset{-}{Cl}} + 2H_2O$$

$$R-\overset{+}{N}\equiv N|\overset{-}{Cl} \xrightarrow{\text{desc.}} R^+ + N_2 + \overset{-}{Cl}$$

$$R^+ + HOH \longrightarrow R-OH + H^+$$

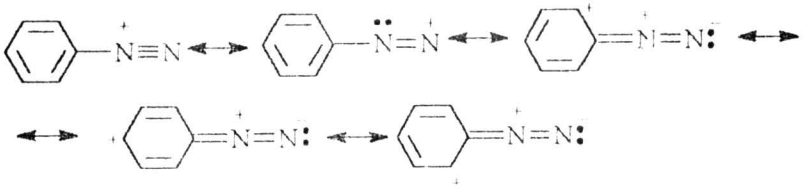
Reactia serveşte la desaminarea aminelor primare alifatice. În cazul acestei reacţii au loc şi reacţii secundare (transpoziţii, eliminare). De exemplu la tratarea 1-propilaminei cu acid azotos rezultă un amestec de alcool propilic, alcool izopropilic şi propenă:



Aminele aromatice cu acidul azotos în mediu apos şi în prezenţă de acizi minerali formează săruri de diazoniu stabile la temperaturi între 0-5°C:

$$Ar\text{-}NH_2 + HONO + HCl \rightarrow Ar\text{-}N{\equiv}N|^+Cl^- + 2H_2O$$

Ionul de diazoniu este stabilizat prin conjugare:

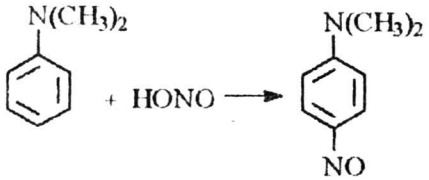


Sărurile de diazoniu sunt intermediari deosebit de valoroşi în sinteza organică (coloranţi, fenoli, nitrili, derivaţi halogenaţi, tiofenoli etc.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R_2NH + HO\text{-}NO \rightarrow R_2N\text{-}NO + H_2O$$

Aminele aromatice terțiare se nitrozează la nucleu în urma reacției cu acidul azotos:



dimetilanilina p - nitrozodimetilanilina

Alchilarea aminelor

Prin alchilare cu derivați alifatici sau cu sulfați de alchil aminele primare se transformă în amine secundare, cele secundare în terțiare, iar cele terțiare în săruri cuaternare de amoniu (vezi metoda de preparare a aminelor prin alchilarea amoniacului).

Obținerea de izonitrili

Transformarea aminelor primare în izonitrili se realizează prin tratare cu cloroform și hiroxid de sodiu concentrat:

$$R\text{-}NH_2 + CHCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow R\text{-}NC + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

Condensarea cu compuși carbonilici

Aminele aromatice primare se condensează cu aldehidele aromatice formând imine substituite care se mai numesc și azometine sau baze Schiff:

$$C_6H_5{-}NH_2 + C_6H_5{-}CHO \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5{-}N{=}CH{-}C_6H_5$$

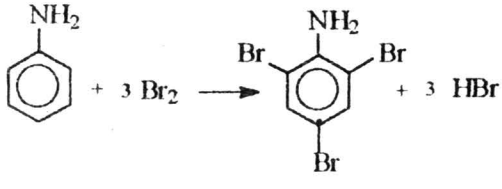
Proprietățile nucleului aromatic din aminele aromatice

Nucleul aromatic din molecula aminelor aromatice este mai reactiv în reacțiile de substituție electrofilă decât hidrocarbura de la care derivă datorită conjugării p-π, conjugare ce are drept rezultat creșterea densității electronice pe nucleul aromatic.

De exemplu în cazul anilinei substituția electrofilă are loc în orto și para, așa cum reiese din structurile limită mezomere, prezentate anterior.

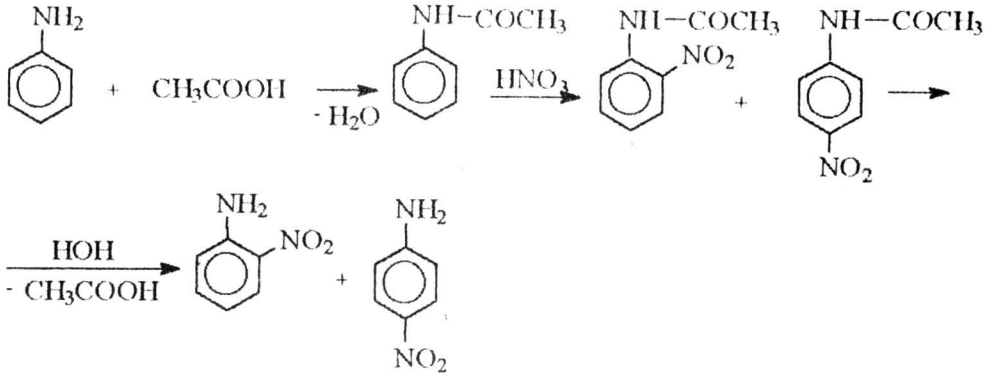
Reacția de bromurare

Anilina reacționează direct cu bromul, în absența catalizatorului conducând la 2,4,6-tribromanilină:

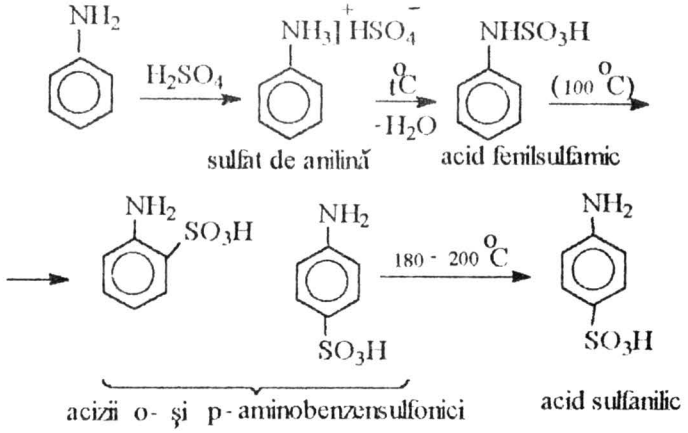


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

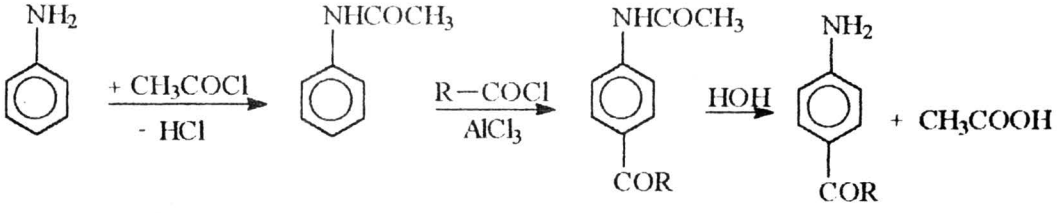
Nitrarea anilinei nu se face direct datorită caracterului oxidant al acidului azotic, ci numai după protejarea grupei amino prin acilare :



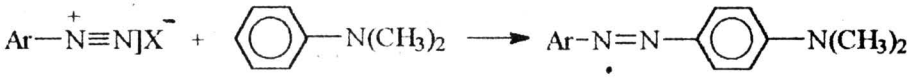
Sulfonarea anilinei decurge în mai multe trepte. La rece anilina formează cu acidul sulfuric sulfatul acid de anilină, care prin încălzire trece mai întâi în acid fenilsulfamic apoi în amestec de acizi orto şi para-aminobenzensulfonici, iar aceştia prin încălzire timp îndelungat la 180-200°C conduc la acidul p-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic), mai stabil termodinamic decât izomerul orto:



Acilarea la nucleul aromatic se face de asemenea după protejarea grupei amino prin acilare :



Cuplarea aminelor aromatice (în special cele terţiare mixte) cu săruri de dizoniu se face în mediu acid. Reacţia este utilizată pe scară largă la sinteza coloranţilor azoici:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţia se efectuează în mediu acid pentru a evita cuplarea sărurilor de diazoniu la atomul de azot al aminei aromatice.

Reprezentanţii mai importanţi ai aminelor sunt:

Aminele alifatice inferioare (metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina) sunt utilizate în sinteza organică; 1,4-Hexandiamina (hexametilendiamina) este utilizată la fabricarea fibrelor poliamidice de tip Nylon; anilina, o-, m- şi p-toluidina, dimetilanilina, fenilendiaminele, benzidina au o mare întrebuinţare în industria coloranţilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

14. COMPUŞI CARBONILICI

Compuşii carbonilici se caracterizează prin prezenţa în molecula lor a grupei funcţionale bivalente >C=O, denumită carbonil.

Compuşii carbonilici se pot clasifica în două clase principale:

- aldehide: $R-\underset{H}{\overset{|}{C}}=O$

- cetone: $R-\underset{R}{\overset{|}{C}}=O$

Aldehidele sunt compuşi organici care conţin grupa funcţională >C=O legată de un radical organic şi de un atom de hidrogen, iar cetonele sunt compuşi organici care conţin grupa funcţională >C=O legată de doi radicali organici, identici sau diferiţi.

Aldehidele şi cetonele se deosebesc de alcoolii primari şi secundari, prin faptul că în moleculă au doi atomi de hidrogen mai puţin; ele sunt deci produse de dehidrogenare (oxidare) ale alcoolilor primari şi respectiv secundari.

14.1. Clasificare şi nomenclatură

Clasificarea compuşilor carbonilici se realizează după numărul grupelor carbonil existente în moleculă în:

- compuşi monocarbonilici
- compuşi dicarbonilici (dialdehide, cetoaldehide şi dicetone);
- compuşi policarbonilici.

În funcţie de radicalul de care se leagă grupa carbonil, compuşii carbonilici pot fi: saturaţi, nesaturaţi sau aromatici.

Numele aldehidelor se formează prin adăugarea sufixului „***al***" la numele hidrocarburii cu acelaşi schelet, sau prin adăugarea cuvântului ***aldehidă***, înaintea numelui acidului cu aceeaşi structură, sau prin adăugarea prefixului ***aldehidă*** la rădăcina numelui acidului, de exemplu:

$CH_2=O$	$CH_3-CH=O$	$C_6H_5-CH=O$
metanal	etanal	
aldehidă formică	aldehidă acetică	aldehidă benzoică
formaldehidă	acetaldehidă	benzaldehidă

Numele cetonelor se formează prin adăugarea sufixului „***onă***" la numele hidrocarburii cu acelaşi schelet sau din numele celor doi radicali legaţi de grupa carbonil urmat de cuvântul ***cetonă***, de exemplu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CH_3-CO-CH_3	CH_3-CO-CH_2-CH_3	C_6H_5-CO-CH_3
propanonă	butanonă	acetofenonă
dimetilcetonă	metiletilcetonă	fenilmetilcetonă
acetonă		

În continuare vor fi discutate aspectele cele mai importante privind compuşii monocarbonilici

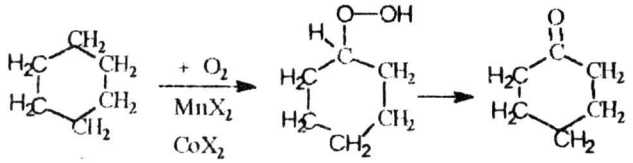
14.2. Metode de obţinere

Oxidarea alcanilor

Alcanii se oxidează cu oxigen molecular formând mici cantităti de aldehide sau cetone. Metanul se oxidează la aldehidă formică reacţia fiind catalizată de oxizii de azot:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

Cicloalcanii se oxidează cu oxigen în fază lichidă în prezenţa sărurilor de mangan sau cobalt, la 5-6 atm.:



Hidrocarburile aromatice cu catenă laterală se pot oxida la compuşi carbonilici cu catalizatori de V_2O_5 în prezenţa sărurilor de cobalt sau mangan:

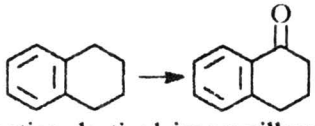
$$C_6H_5\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{-}CHO \rightarrow C_6H_5\text{-}COOH$$

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 \text{ acetofenonă}$$

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \text{ propiofenonă.}$$

Se observă că oxidarea are loc întotdeauna la atomul de carbon adiacent nucleului benzenic.

Analog, la oxidarea tetralinei rezultă α-tetralona:



Hidrocarburile alchilaromatice de tipul izopropilbenzenului reacţionează cu oxigenul molecular din aer (autooxidare), conducând la hidroperoxizi, care în mediu acid se descompun formând fenol şi acetonă (vezi fenoli).

Oxidarea alcoolilor

Prin oxidarea alcoolilor primari şi secundari, se obţin aldehide şi respectiv cetone (vezi alcooli).

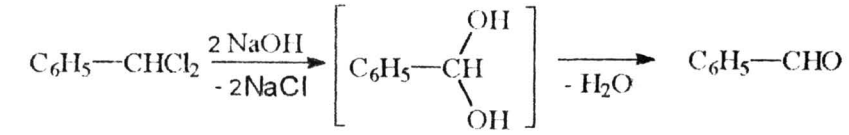
Hidroliza derivaţilor dihalogenaţi cu doi atomi de halogen la acelaşi atom de carbon

$$R-CX_2-R \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

Prin tratarea cu hidroxizi metalici sau oxizi metalici a derivatilor halogenaţi geminali rezultă, compuşi carbonilici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

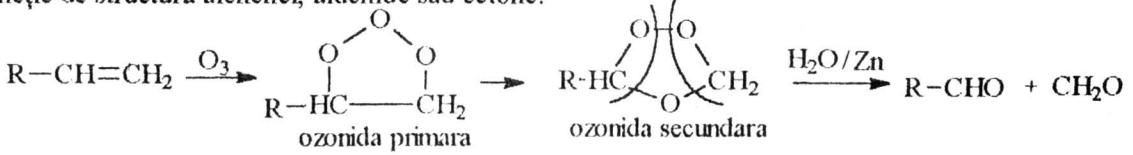
Această metodă prezintă interes practic când derivatul dihalogenat geminal este uşor accesibil, ca de exemplu clorura de benziliden, obţinută prin clorurarea directă a toluenului:



Ozonoliza alchenelor

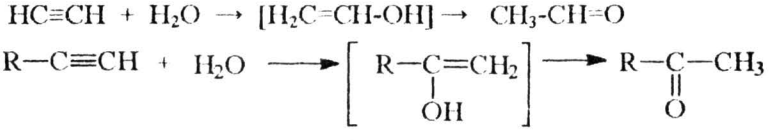
Hidrocarburile etilenice, dietilenice şi cele aromatice pot adiţiona ozon trecând în ozonide, care se descompun prin tratare cu pulbere de zinc sau cu apă şi agenţi reducători, punând în libertate compuşi mono sau dicarbonilici.

Prin tratarea unei alchene cu oxigen care conţine 5-6% ozon la -70^0C rezultă un ulei insolubil în apă, care în stare pură explodează. Prin descompunere cu apa în prezenţă de agenţi reducători, rezultă ,în funcţie de structura alchenei, aldehide sau cetone:

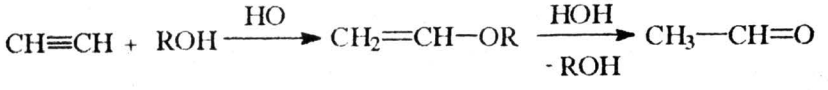


Adiţia apei la hidrocarburi cu legătură triplă (reacţia Cucerov) are loc în prezenţa sărurilor de mercur şi conduce la aldehide sau cetone.

În prezenţă de acid sulfuric diluat, conţinând sulfat de mercur, acetilena conduce la acetaldehidă, intermediar formându-se alcoolul vinilic instabil. La omologii acetilenei, reacţia decurge mai uşor, nemaifiind necesar, în unele cazuri, sulfatul de mercur. Adiţia apei la hidrocarburi cu triplă legătură conduce la cetone, cu excepţia primului termen al seriei când se obţine o aldehidă:

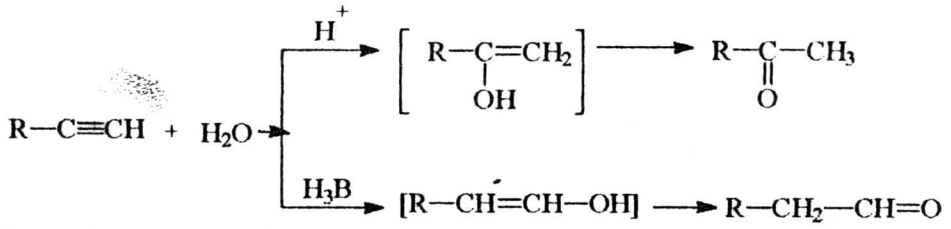


Folosirea sărurilor de mercur prezintă dezavantajul că acestea se reduc la mercur metalic care rămâne într-o proporţie mică în produsul final; de asemenea mercurul are o acţiune corozivă asupra instalaţiilor. Evitarea folosirii sărurilor de mercur se poate face dacă se adiţionează iniţial alcooli la acetilenă, rezultând eteri vinilici care pot hidroliza cu uşurinţă formând acetaldehida:

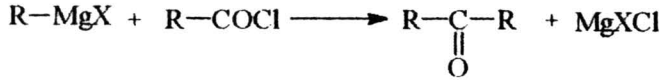


Adiţia apei la hidrocarburi cu legătură triplă în prezenţă de acid sulfuric/sulfat de mercur are loc conform regulei lui Marcovnikov; în timp ce în prezenţă de hidrură de bor conduce la o adiţie anti-Marcovnikov:

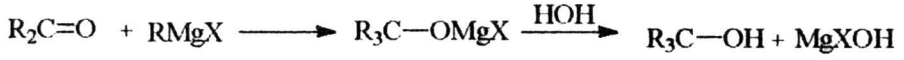
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



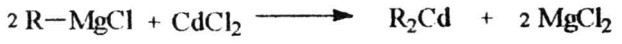
Reacţia combinaţiilor organomagneziene cu cloruri acide



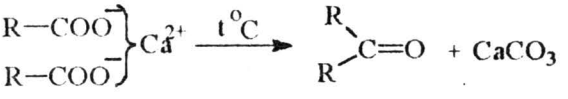
Cetona formată poate reacţiona cu uşurinţă din nou cu compusul organomagnezian, formându-se alcoolatul magnezian mixt:

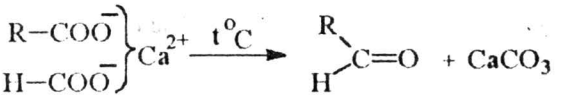


Formarea alcoolilor terţiari se poate evita dacă se adaugă în soluţia compusului organomagnezian clorură de cadmiu, când se formează compuşi organici ai cadmiului, R_2Cd, care sunt mai puţin reactivi şi nu reacţionează cu compuşii carbonilici:

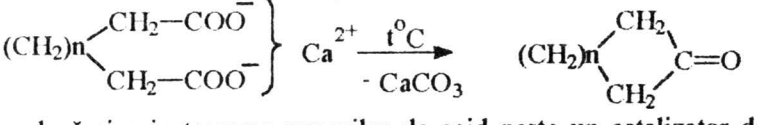


Descompunerea termică sau distilarea uscată a sărurilor de calciu ale acizilor carboxilici este o metodă generală pentru obţinerea compuşilor carbonilici:

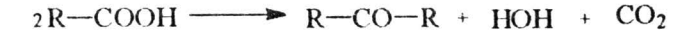




Sărurile de calciu ale acizilor dicarboxilici reacţionează în mod asemănător şi dau cetone ciclice:

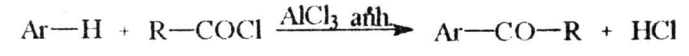


Reacţia poate fi condusă şi prin trecerea vaporilor de acid peste un catalizator de carbonat de calciu:



Obţinerea cetonelor prin sinteza Friedel-Crafts

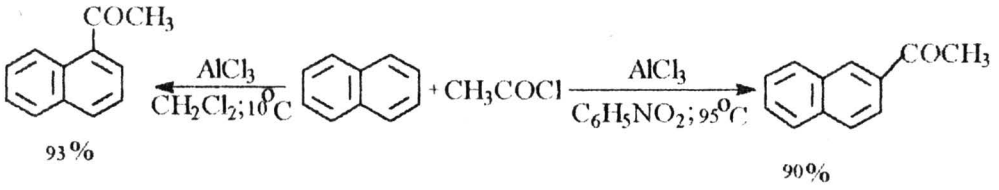
Hidrocarburile aromatice reacţionează cu clorurile acide în prezenţă de clorură de aluminiu anhidră conducând la cetone:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

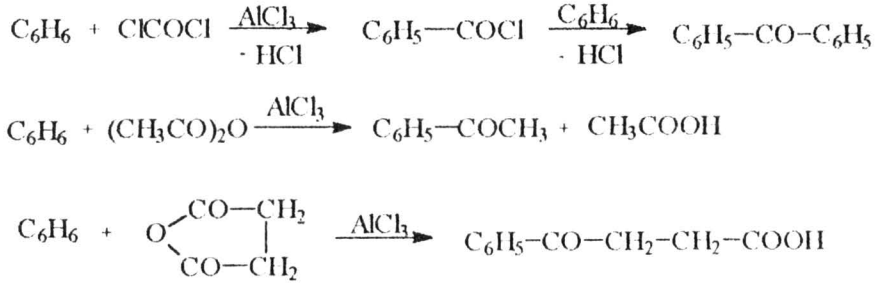
În calitate de hidrocarbură aromatică se pot utiliza benzenul şi omologii lui, difenilul, fenilmetanul, hidrocarburi cu nuclee condensate.

În reacţia naftalinei cu clorura de acetil s-a constatat obţinerea izomerului α- respectiv β-substituit, funcţie de solventul utilizat:

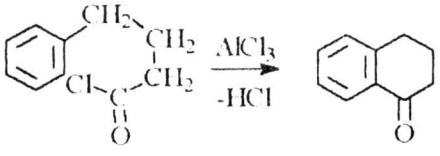


În această reacţie de acilare Friedel-Crafts, în calitate de componentă aromatică se pot folosi şi unii derivaţi ai hidrocarburilor aromatice ca de exemplu: fenoli, eteri fenolici, derivaţi halogenaţi, dar nu se pot folosi compuşi aromatici având substituenţi dezactivanţi ca: nitrobenzenul, acidul benzoic etc.

Ca agent de acilare se pot utiliza variate cloruri acide, fosgenul cât şi anhidridele acizilor carboxilici:

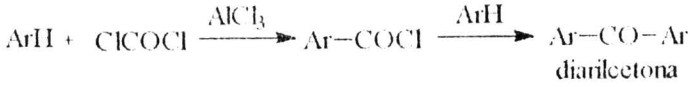


Clorurile acizilor aromatici având grupa funcţională în catena laterală, conduc, sub acţiunea clorurii de aluminiu la cetone ciclice:



Reacţia de acilare Friedel-Crafts poate avea loc nu numai în prezenţa de $AlCl_3$ ci şi de $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BCl_3 etc.

Cetonele aromatice simetrice se pot obţine prin acţiunea fosgenului asupra hidrocarburilor aromatice în prezenţa clorurii de aluminiu:



Mecanismul reacţiei de acilare Freidel-Crafts este cel al unei reacţii de substituţie electrofilă în seria aromatică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R-CO-Cl \xrightleftharpoons{AlCl_3} R-CO^{+}[AlCl_4]^{-}$$ pereche intima de ioni

$$R-CO^{+}[AlCl_4]^{-} \xrightleftharpoons[lent]{ArH} Ar^{+}(H)(COR)\,[AlCl_4]^{-} \longrightarrow Ar-CO-R + AlCl_3 + HCl$$

Transformarea clorurilor acide în aldehide

Substituţia halogenului din halogenurile acide cu hidrogen se poate realiza prin mai multe metode şi prezintă interes deosebit pentru sinteza multor aldehide, în special aromatice.

Metoda Rosenmund, constă în hidrogenarea catalitică a clorurilor acide, prin barbotare de hidrogen, în soluţie de xilen la 130°C, în prezenţă de negru de paladiu depus pe sulfat de bariu:

$$Ar-C(=O)-Cl \xrightarrow[Pd/BaSO_4]{H_2} Ar-C(=O)-H + HCl$$

Pentru a se evita acţiunea de hidrogenare ulterioară a aldehidei la alcool primar se foloseşte catalizator parţial otrăvit cu chinolină şi sulf.

Descompunerea α- şi ß-cetoacizilor

Acizii α-carbonilici, prin încălzire deasupra temperaturii de topire, se decarboxilează uşor, conducând la aldehide:

$$R-CO-COOH \xrightarrow[-CO_2]{t^{\circ}C} R-CHO$$

Acizii β-carbonilici sunt stabili doar sub formă de esteri, în stare liberă se decarboxilează, conducând la cetone:

$$R-CO-CH_2-COOR' \longrightarrow R-CO-CH_2-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} R-CO-CH_3$$

14.3. Proprietăţi fizice

Primul termen al seriei aldehidelor, formaldehida, este un gaz, termenii superiori şi cetonele sunt lichide sau solide. Primii termeni ai ambelor serii sunt solubili in apa în orice proporţie, solubilitatea scăzând cu creşterea greutăţii moleculare. Formaldehida şi acetaldehida au miros dezagreabil, ceilalţi termeni au mirosuri plăcute: benzaldehida şi alte aldehide aromatice au miros specific de migdale amare.

Deşi sunt substanţe polare, aldehidele şi cetonele au temperaturi de fierbere mai coborâte decât alcoolii primari sau secundari din care provin, fapt care indică lipsa asociatiei moleculare.

Compuşii carbonilici pot însă conduce la asociaţii moleculare cu alţi compuşi ca de exemplu, apa, alcoolii etc. explicându-se astfel solubilitatea in acesti solvenţi.

14.4. Structura grupei carbonil şi proprietăţi specifice

Grupa carbonil conţine o dublă legătură între un atom de carbon hibridizat sp^2 şi un atom de oxigen (legătură $\sigma + \pi$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legătura σ se formează prin întrepătrunderea axială a unui orbital sp^2 al atomului de carbon cu orbitalul $2p_x$, nehibridizat al oxigenului. Legătura π rezultă printr-o întrepătrundere laterală a unui orbital $2p_z$ al atomului de carbon cu orbitalul $2p_z$ al atomului de oxigen.

Cei patru electroni neparticipanţi ai oxigenului ocupă, câte doi orbitali: un orbital 2s şi un orbital $2p_y$ (fig.14.1.).

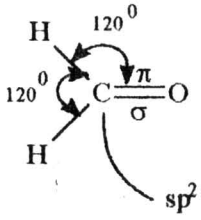
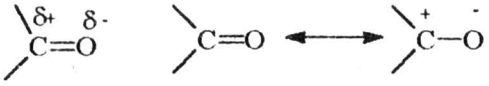


Fig. 14.1. - Structura grupei carbonil

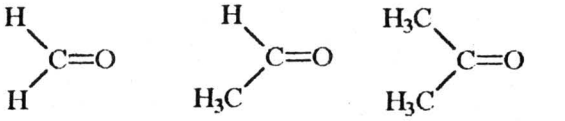
Datorită hibridizării sp^2 a atomului de carbon, grupa carbonil este plană, cu unghiuri de valenţă de 120^0; distanţa C=O este de 1,21 Å. Energia legăturii duble C=O este de 176-179 $Kcal/mol^{-1}$ mai mare decât dublul legăturii C-O (170,4 $Kcal/mol^{-1}$), de unde rezultă că legătura C=O este o legătură puternică.

Conform teoriei electronice, în grupa carbonil există o deplasare permanentă de electroni spre oxigen ($-E_S$), structura mezomeră a carbonilului fiind:



Contribuţia structurii dipolare este semnificativă, manifestându-se în proprietăţile fizice şi chimice ale grupei carbonil.

Legătura C=O are un moment electric (2,8 D) mai mare decât a legăturii simple C-O din alcooli (1,3 D). Valoarea momentului electric creşte cu mărirea numărului de grupe alchil, respingătoare de electroni, ataşate la carbonul grupei carbonil (prin mărirea ponderii structurii dipolare):



μ= 2,29 D μ= 2,69 D μ= 2, 97 D

Atomii de halogen, atrăgători de electroni, produc efectul invers.

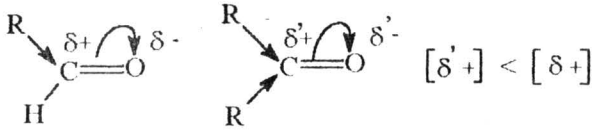
Grupa carbonil este o grupă reactivă ce participă la multe reacţii de adiţie, la dubla legătură, conducând la o mare varietate de produşi de reacţie.

Reactivitatea grupei carbonil este mai mare în aldehide decât in cetone şi este mai mare când acestă grupă este legată de un radical alifatic decât de unul aromatic. În general, reactivitatea în seria

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aldehidelor scade în ordinea: $CH_2O > CH_3CHO > C_6H_5CHO$, iar în seria cetonelor, în ordinea $CH_3COCH_3 > C_6H_5COCH_3 > C_6H_5COC_6H_5$.

Reactivitatea mai mare a aldehidelor în reacţiile de adiţie se explică prin deficitul de electroni la atomul de carbon carbonilic, mai mare decât la cetone la care este micşorat prin efectele electronice ale radicalilor:



Reactivitatea mai redusă a cetonelor poate fi corelată şi cu efectele sterice ale radicalilor

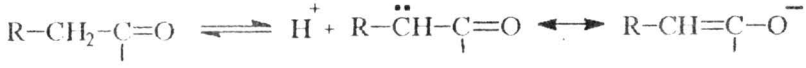
Bazicitatea grupei carbonil

Datorită polarităţii sale negative şi a prezenţei electronilor neparticipanţi, atomul de oxigen al grupei C=O are caracter slab bazic. El poate accepta un proton de la un acid mineral tare formând un acid conjugat tare. De aemenea grupa carbonil formează complecşi cu acizi de tip Lewis:

Bazicitatea grupei carbonil joacă un rol important în reacţiile catalizate de acizi ale compuşilor carbonilici.

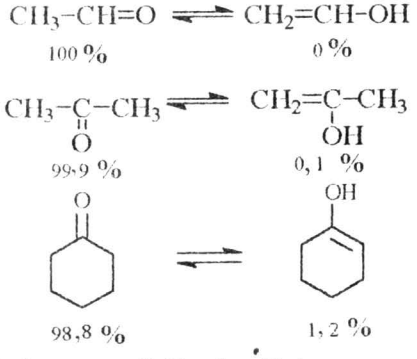
Aciditatea protonului din poziţia α

Atomii de hidrogen din poziţia α, învecinată cu grupa carbonil au un caracter slab acid. Cu alte cuvinte, grupa carbonil are un efect acidificiant asupra acestor atomi de hidrogen. Prin eliminarea protonului din α rezultă anionul enolat, stabilizat prin conjugare:



Tautomeria ceto-enolică

Aldehidele şi cetonele sunt în echilibru cu formele tautomere enolice.Poziţia echilibrului depinde de structura compusului carbonilic. La compuşii monocarbonilici (aldehide şi cetone) echilibrul este mult deplasat spre forma carbonilică:



Formele enolice devin mai stabile la compuşii dicarbonilici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

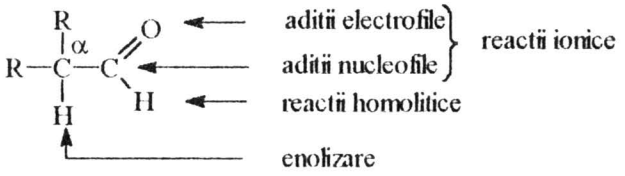
14.5. Proprietăţi chimice

Grupa carbonil >C=O, prezentă în aldehide şi cetone, determină proprietăţile chimice ale acestor combinaţii organice.

Reacţiile caracteristice ale compuşilor carbonilici pot fi clasificate în:

- reacţii ale grupei carbonil;
- reacţii ale poziţiei α faţă de grupa carbonil
- reacţii specifice aldehidelor.

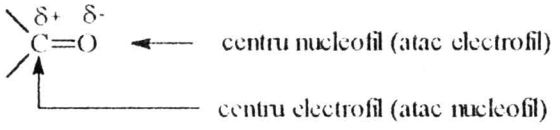
Primele două tipuri de reacţii mai sus indicate, sunt comune aldehidelor şi cetonelor:



14.5.1. Reacţii ale grupei carbonil

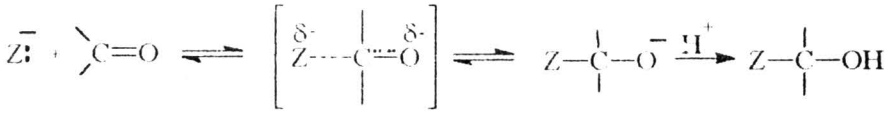
Reacţiile caracteristice ale grupei carbonil din aldehide si cetone sunt reactii de aditie care conduc la compusi saturati. Aceste reactii se pot desfăşura atât prin mecanism homolitic cât şi prin mecanism heterolitic, ultimul tip de mecanism fiind predominant.

Reacţiile de adiţie la grupa carbonil sunt reacţii de adiţie nucleofilă. Grupa carbonil este polarizată, datorită electronegativităţii atomului de oxigen care determină apariţia unui deficit de electroni la atomul de carbon şi o creştere a densităţii de electroni la atomul de oxigen:



Densitatea electronică la cei doi atomi ai grupei funcţionale va determina caracterul nucleofil, respectiv electrofil al acestora şi totodată afinitatea faţă de reactanţi.

Etapele principale ale unei adiţii nucleofile pot fi reprezentate astfel:

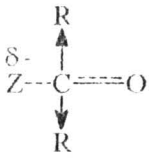


stare de tranzitie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În starea de tranziție, se disting două cazuri:

Substituenții sunt respingători de electroni, destabilizează starea de tranziție și încetinesc reacțiile de adiție.



Substituenții sunt atrăgători de electroni, stabilizează starea de tranziție și accelerează reacțiile de adiție.

14.5.1.1. Reacții de adiție cu reactanți cu caracter acid

Aldehidele și cetonele adiționează numeroși compuși conducând la derivații funcționali ai compușilor carbonilici care au variate utilizări: intermediari în sinteza organică, derivați cu rol de protejare a grupei carbonil, reactivi analitici etc.

În general, compușii care se adiționează la grupa carbonil sunt clasificați în compuși cu caracter acid și respectiv cu caracter bazic.

În tabelul nr.14.1. sunt indicați reactanții nucleofili cu caracter acid utilizați curent cât și produșii de reacție obținuți.

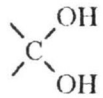
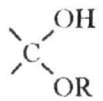
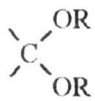
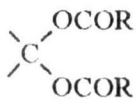
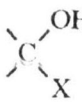
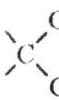
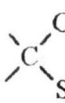
Reacția de adiție a apei, cu formare de hidrați, este o reacție reversibilă, poziția echilibrului depinzând de stabilitatea termodinamică a hidratului în comparație cu compusul carbonilic. Benzaldehida și alte aldehide aromatice nu se hidratează aproape deloc, iar majoritatea hidraților obținuți sunt instabili și neizolabili; stabili și izolabili sunt doar hidrații corespunzători compușilor carbonilici care au grupe atrăgătoare de electroni, ca de exemplu, cloralul Cl_3C-CHO sau hexacloracetona Cl_3C-CO-CCl_3.

Prin reactia de adiție a unui mol de alcool la o aldehidă se obțin semiacetali, iar prin adiția la o cetonă, semicetali. Ca și în cazul adiției apei, reacția este reversibilă, iar semiacetalii și semicetalii nu pot fi izolați.

Grupa hidroxil semiacetalică este mai reactivă decât hidroxilul unui alcool monohidroxilic; semiacetalii și semicetalii, cu exces de alcool, în prezență de acid, conduc la acetali și respectiv cetali. Acetalii și cetalii, spre deosebire de semiacetali și semicetali, sunt substanțe stabile și izolabile. Ei sunt folosiți pentru a proteja grupa carbonil; deprotejarea se realizează prin hidroliză în mediu acid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr.14.1. Reactanţi cu caracter acid utilizaţi în reacţiile de adiţie ale compuşilor carbonilici

Reactant	Produs de reacţie
Apă HOH	 Hidrat (diol geminal)
Alcool ROH	 Semiacetal sau semicetal
Alcool ROH	 Cetali sau acetali
Tioalcooli RSH	Tiocetali sau tioacetali
Acizi RCOOH	 Acetati
Hidracizi HX	 α - Halohidrine α - Halogenoalcooli
Acid cianhidric HCN	 Cianhidrine α-Hidroxinitrili
Bisulfit de sodiu HSO_3Na	 α - Hidroxisulfonaţi Combinatii bisulfitice

Reacţia compuşilor carbonilici cu alcooli se poate realiza intermolecular sau intramolecular; se pot utiliza mono- sau di-alcooli şi se pot obţine acetali şi cetali aciclici sau ciclici. Acetalizarea şi cetalizarea intramoleculară se află la baza structurii ciclice a monoglucidelor.

Formarea de tioacetali şi tiocetali constituie pe de o parte o metodă de evidenţiere a grupei carbonil, iar pe de altă parte o metodă de protejare a acesteia.

Acizii carboxilici se adiţionează la grupa carbonil conducând la un semiacetat neizolabil, care într-o reactie ulterioară, în mediu acid se transformă în acetatul corespunzător.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

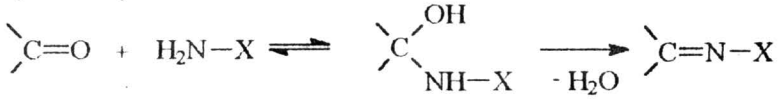
Prin reactia aledehidelor cu hidracizii HBr, HCl în fază gazoasă se obţin α-halohidrinele corespunzătoare, neizolabile şi foarte reactive.

Reacţia de adiţie a acidului cinhidric la compuşi carbonilici conduce la obţinerea de cianhidrine, care reprezintă nitrilii α-hidroxiacizilor corespunzători. Deşi şi această reactie este reversibilă, echilibrul este deplasat în favoarea obţinerii cianhidrinei. Această reactie constituie o metodă de creştere a catenei, prin formarea noii legături C-C şi are importante aplicaţii în sinteza organică. Deoarece acidul cianhidric este o substanţă gazoasă deosebit de toxică, practic se lucrează cu cianuri alcaline şi acizi.

Combinaţiile bisulfitice ale combinaţiilor carbonilice (cu excepţia cetonelor aromatice) se obţin uşor în stare cristalizată şi servesc pentru caracterizarea, separarea sau purificarea acestora; prin tratare cu acizi sau baze, combinaţiile bisulfitice regenerează compuşii carbonilici iniţiali.

14.5.1.2. Reacţii de condensare cu baze azotate

O altă clasă importantă de reacţii la nivelul grupei carbonil din aldehide şi cetone, o constituie clasa reacţiilor cu reactanţi nucleofili cu caracter bazic, formulaţi general H_2N-X. Amoniacul şi derivaţii acestuia (baze azotate) conduc la produşi cu formula generală >C=N-X, printr-un proces de aditie-eliminare; etapa de adiţie este reversibilă:



Deoarece produşii finali de condensare >C=N-X, regenerează compusul carbonilic din care au provenit, printr-o reacţie de hidroliză, sunt consideraţi derivaţi funcţionali ai acestora.

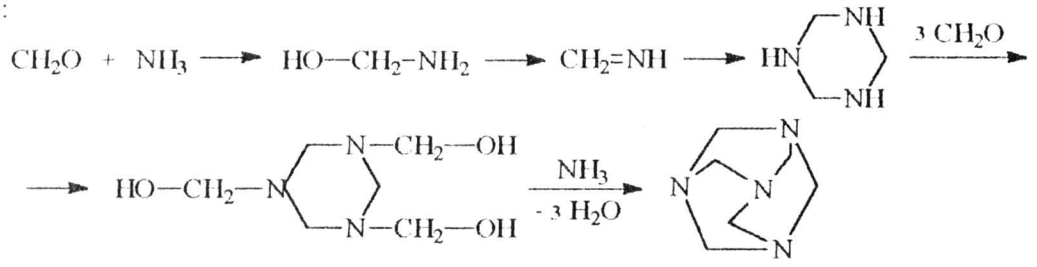
În tabelul nr.14.2. sunt indicaţi reactanţii nucleofili cu caracter bazic, cei mai des folosiţi în reacţiile cu compuşi carbonilici.

Tabelul nr.14.2. Reactanţi cu caracter bazic utilizaţi în reacţii de condensare cu compuşi carbonilici

Reactant H_2N-X	Produs de condensare
Amoniac NH_3	>C=NH Imina (aldimină cetimină)
Amină primară H_2N-R	>C=N-R Bază Schiff
Hidrazină H_2N-NH_2	>C=N-NH_2 Hidrazonă >C=N-N=C< Azină (aldazine,cetazine)
Fenilhidrazină H_2N-NH-C_6H_5	>C=N-NH-C_6H_5 Fenilhidrazonă
Semicarbazidă H_2N-NH-$CONH_2$	>C=N-NH-CO-NH_2 Semicarbazonă
Hidroxilamină H_2N-OH	>C=N-OH Oximă (aldoximă,cetoximă)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

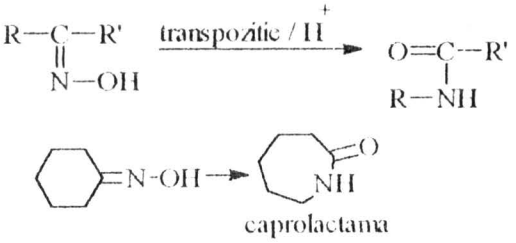
Formarea iminelor simple are loc direct numai în câteva cazuri; prezintă importanţă reacţia aldehidei formice cu amoniacul, cu formare de hexametilentetramină sau urotropină, intermediarii nefiind izolabili:



Urotropina are proprietăţi antiseptice şi se foloseşte ca produs farmaceutic; se utilizează de asemenea la fabricarea bachelitei din novolac ca donor de formaldehidă.

Bazele Schiff, hidrazonele, fenilhidrazonele şi oximele se utilizează pentru caracterizarea compuşilor carbonilici sau ca intermediari în sinteza organică. Cel mai des utilizat în scopul identificării compuşilor carbonilici este 2,4-dinitrofenilhidrazina, 2,4-dinitrofenilhidrazonele rezultate fiind compuşi microcristalini, având temperaturi de topire caracteristice şi culori variind de la galben-oranj la roşu-intens.

Oximele cetonelor ciclice conduc printr-o reacţie de transpoziţie (Beckmann) la amide ciclice numite lactame.

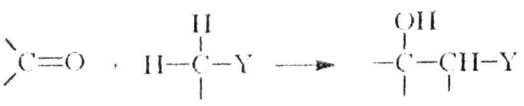


caprolactama

14.5.1.3. Reacţii de condensare aldolică şi crotonică

Condensarea grupei carbonil din aldehide şi cetone (componenta carbonilică) cu grupa C-H din molecule cu „metilen activat"(componenta metilenică, notată: $-CH_2-Y$, unde Y este grupa activantă cu efect acidifiant asupra atomului de hidrogen din poziţia α şi care poate fi: >C=O; -C≡N; $-NO_2$; -COOR; -CO-O-CO-R etc.) se desfăşoară în două etape:

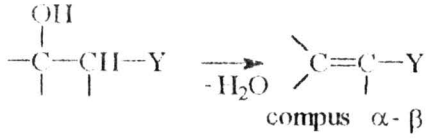
Condensarea aldolică – prima etapă – care constă din obţinerea unui produs de adiţie dintre cele două componente:



β-hidroxiderivat

Condensarea crotonică – a doua etapă – care constă în obţinerea unui compus α-β nesaturat prin eliminarea unei molecule de apă din β-hidroxiderivatul obţinut prin condensarea aldolică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

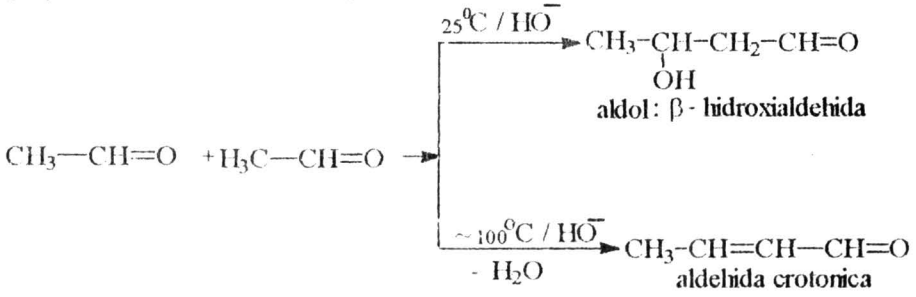


Reacţia de condensare aldolică şi crotonică se desfăşoară în prezenţa catalizatorilor bazici (hidroxizi alcalini, alcalino-pământoşi, carbonaţi, amine, alcoxizi) sau acizi (minerali: HCl, H_2SO_4 sau Lewis: $AlCl_3$, $HgCl_2$ etc.).

Produşii de condensare aldolică se obţin de regulă la temperatura camerei, sunt puţin stabili şi elimină uşor apa prin simplă încălzire sau în prezenţa unor concentraţii mai mari de catalizator.

În tabelul nr.14.3. sunt indicaţi compuşii cu metilen activ utilizaţi frecvent în sinteza organică.

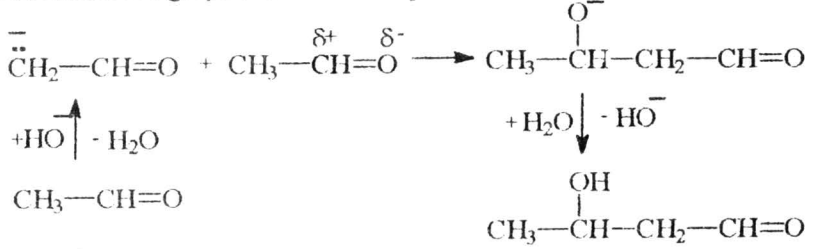
Condensarea aldehidei acetice cu ea însăşi şi natura produşilor obţinuţi a determinat denumirea celor două tipuri de reacţii: de condensare, reacţie de aldolizare (obţinerea unui aldol) şi reacţia de crotonizare (obţinerea aldehidei crotonice)



Reacţia de condensare aldolică şi crotonică se poate desfăşura între variaţi compuşi carbonilici, cazurile generale fiind:

- condensarea între aldehide identice sau diferite
- condensarea între cetone identice sau diferite
- condensarea între aldehide şi cetone

Mecanismul condensării aldolice în cataliză bazică, constă din adiţia nucleofilă a anionului enolat al componentei metilenice la grupa carbonil a componentei carbonilice:



În condensarea crotonică, eliminarea de apă se face între grupa hidroxil şi un atom de hidrogen din poziţia α faţă de grupa carbonil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr.14.3. Componente metilenice utilizate în reacţii de condensare cu aldehide şi cetone

Reactant $H_2C(-H)-Y$	Produs de condensare
Compuşi carbonilici $H_2C(-H)-C(=O)-$	$>C=C-C=O$
Esteri $H_2C(-H)-COOR$	$>C=C-COOR$
Anhidride $H_2C(-H)-CO-O-COR$	$>C=C-COOH$
Nitroalcani $H_2C(-H)-NO_2$	$>C(OH)-CH-NO_2$ si $>C=C-NO_2$
Nitrili alifatici $H_2C(-H)-CN$	$>C=C-CN$
Acetilena şi omologi $H-C\equiv CR$	$>C(OH)-C\equiv CR$

În cazul condensării aldehidelor identice, se obţin produşi de condensare prin participarea grupei metilen din poziţia α a unei molecule cu grupa carbonil din cea de a doua moleculă, concret reacţia chimică fiind descrisă de ecuaţia:

$$R-CH_2-CHO + \underset{R}{CH_2-CHO} \rightarrow \begin{cases} R-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{R}{CH}-CHO \\ R-CH_2-CH=\underset{R}{C}-CHO \end{cases}$$

În cazul condensării aldehidelor diferite, rolul de componentă carbonilică îl va avea componenta mai reactivă, dar se obţin, în cantităţi variabile şi produşi de condensare între moleculele aceleiaşi aldehide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există aldehide, care prin structura lor, nu pot avea decât rol de componentă carbonilică, ca de exemplu: aldehida formică, benzaldehida şi alte aldehide aromatice.

În funcţie de numărul atomilor de hidrogen acidifiaţi din molecula aldehidei, componentă metilenică, se pot obţine produşi de condensare cu structură variabilă, ca de exemplu în cazul reacţiei acetaldehidei cu formaldehida:

$$CH_3—CHO \xrightarrow{CH_2O} HO—CH_2—CH_2—CHO \xrightarrow{CH_2O}$$

$$\longrightarrow (HOCH_2)_2CH—CHO \xrightarrow{CH_2O} (HOCH_2)_3C—CHO$$

Condensarea între ele a cetonelor identice sau diferite conduce la produşi de condensare crotonică la una sau la ambele poziţii α-metilenice, în cantităţi diferite:

$$(CH_3)_2C{=}O + H_3C—CO—CH_3 \begin{cases} \nearrow (CH_3)_2C{=}CH—CO—CH_3 \\ \searrow (CH_3)_2C{=}CH—CO—CH{=}C(CH_3)_2 \end{cases}$$

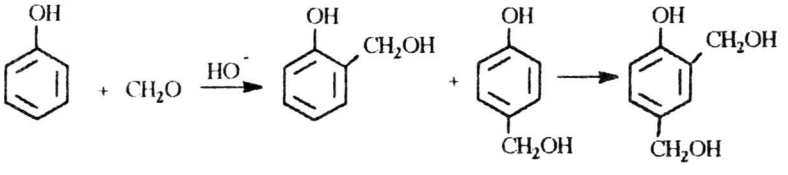
În cazul condensării unei aldehide cu o cetonă, totdeauna aldehida joacă rol de componentă carbonilică (fiind mai reactivă ca cetona), iar cetona, de componentă metilenică:

$$CH_3—CH{=}O + CH_3—CO—CH_3 \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CO—CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3—CH{=}CH—CO—CH_3$$

14.5.1.4. Alte reacţii de adiţie la grupa carbonil

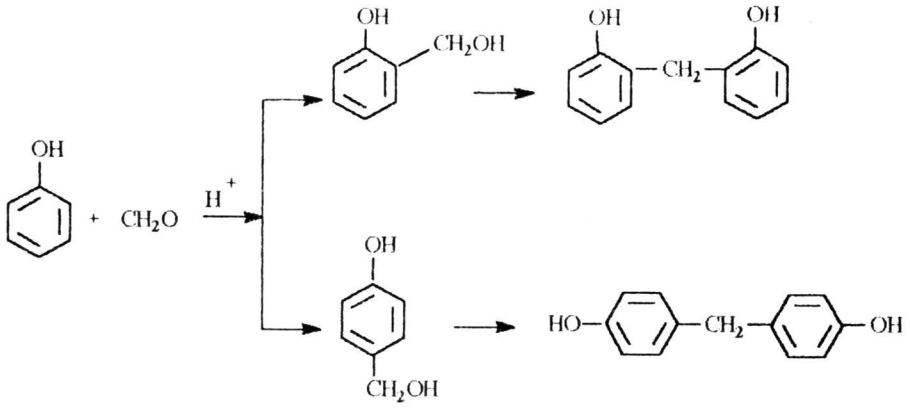
Dintre alte reacţii de adiţie pe care le pot da compuşii carbonilici, trebuiesc reţinute cel puţin încă două tipuri de reacţii, importante prin valoarea lor aplicativă.

- Reacţia de adiţie a compuşilor organo-magnezieni la compuşi carbonilici, care constituie o metodă foarte întrebuinţată de obţinere a alcoolilor (vezi alcooli).
- Reacţia cu fenolii care conduce la obţinerea de produşi micro- şi macromoleculari. Din punct de vedere industrial, o importanţă deosebită prezintă reacţia formaldehidei cu fenolul; această reacţie se poate desfăşura atât în mediu bazic cât şi în mediu acid:



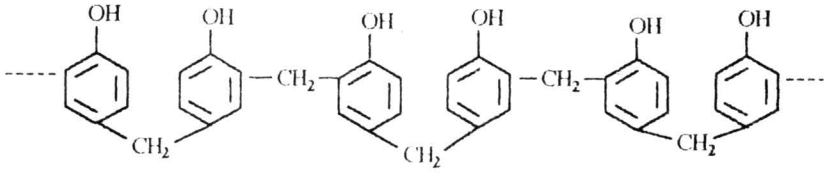
În mediu bazic, reacţia se desfăşoară după un mecanism de adiţie nucleofilă (reactantul fiind ionul fenoxid C_6H_5-O^-); în mediu acid mecanismul reacţiei este de substituţie electrofilă (reactantul electrofil fiind $CH_2{=}^+O$-H ↔ $^+CH_2$-OH):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

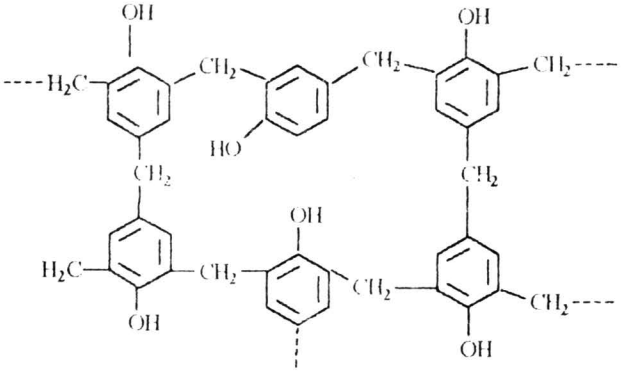


Aceste reacţii stau la baza obţinerii de compuşi macromoleculari, numiţi fenoplaste care sunt de două tipuri:

- Novolacul, cu moleculă filiformă, având unite nucleele fenolice prin grupe metilenice în orto şi para; se obţine în cataliză acidă, este termoplastic şi solubil în alcool:



- Bachelita sau rezita are o structură tridimensională, complexă, rigidă, insolubilă în solvenţi organici şi bun izolant electric şi termic; se obţine în cataliză bazică:



Novolacul se poate transforma în bachelită prin adăugare de urotropină, ca furnizor de aldehidă formică şi se încălzeşte la 150-160°C; prin încălzire are loc transformarea materialului termoplastic într-un material termorigid ca urmare a realizării structurii tridimensionale (răşină) prin definitivarea policondensărilor. Se mai pot folosi în această reacţie crezoli (în afară de fenol) şi acetonă (în loc de aldehidă formică).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

14.5.1.5. Reacţii de oxidare şi reducere

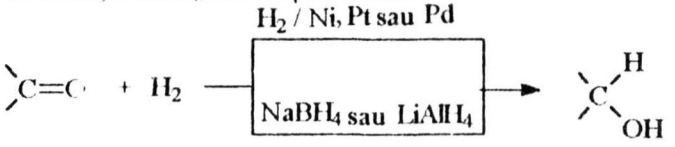
Reacţia de oxidare a aldehidelor şi cetonelor are loc în condiţii specifice şi constituie o cale de diferenţiere a acestor compuşi.

Oxidarea aldehidelor se realizează în condiţii foarte blânde (vezi 14.5.3.), condiţii în care cetonele nu reacţionează.

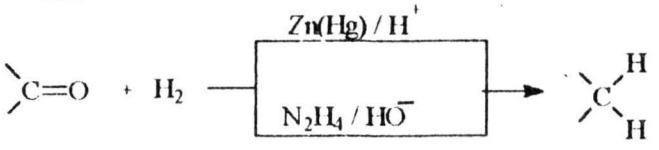
Cetonele pot fi oxidate doar în condiţii energice cu obţinere de acizi în principal, alături de alţi compuşi; reacţia de oxidare a cetonelor are loc cu rupere de legăturiC-C. Din punct de vedere practic doar oxidarea cetonelor ciclice prezintă interes preparativ deoarece duce la obţinerea doar a unui singur produs;astfel în cazul ciclohexanonei se obţine acidul adipic:

Reducerea aldehidelor şi cetonelor se realizează utilizând hidrogen molecular şi catalizatori de tip metal: Ni, Pt sau Pd, cu obţinerea de alcooli primari sau secundari.

Reducerea se poate realiza şi utilizând hidruri complexe, cum sunt: hidrura de litiu şi aluminiu $LiAlH_4$ şi borohidrura de sodiu, $NaBH_4$, în soluţie eterică:

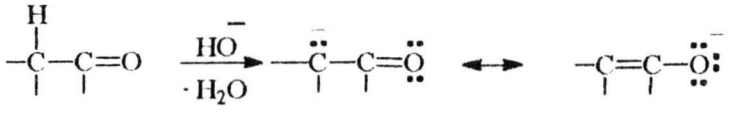


Grupa carbonil se poate reduce până la grupa metilen, utilizând fie zinc amalgamat în mediu acid, fie hidrazină în mediu bazic:



14.5.2. Reacţii ale poziţiei α- faţa de grupa carbonil

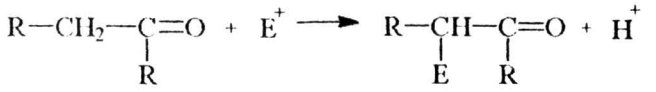
Atomii de hidrogen din poziţia α- faţă de carbonil capătă un caracter slab acid ce se concretizează prin posibilitatea formării unui carbanion în prezenţa unei baze tari, capabile să extragă p otonul:



Acidifierea şi mobilitatea atomilor de hidrogen din poziţia α- faţă de grupa carbonil, ce nu se întâlneşte la legăturile C-H din hidrocarburile saturate, se explică prin natura grupei carbonil care este o grupă atrăgătoare de electroni şi exercită efect $-E_S$ şi $-I_S$ asupra legăturilor vecine.

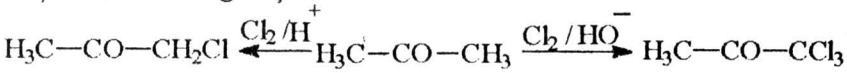
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Atomii de hidrogen din poziția α- față de grupa carbonil se pot substitui cu unii reactanți electrofili E^+ (E = D, Cl, Br, I, R, NO) în reacții catalizate de acizi sau de baze:

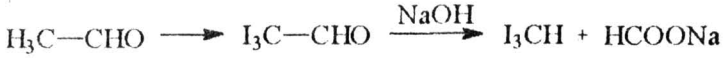


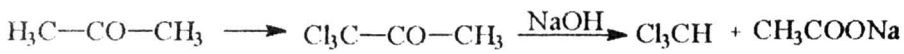
Deuterarea este utilizată pentru marcarea poziției α în studiul mecanismelor de reacție.

Halogenarea în poziția α a aldehidelor și cetonelor conduce în cazul catalizei acide la produși monohalogenați, în timp ce în cataliză bazică se substituie toți atomii de hidrogen din poziția α, obținându-se derivați di- sau trihalogenați:



O aplicație a reacției de halogenare în poziția α, în mediu bazic, o reprezintă reacția haloformă pe care o dau compușii carbonilici ce posedă grupa H_3C-CO- (aldehida acetică și metilcetonele) când se obține haloform și un acid carboxilic:





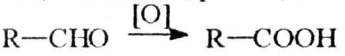
Reacția haloformă se realizează utilizând halogen și exces de hidroxid alcalin (NaXO).

14.5.3. Reacții specifice aldehidelor

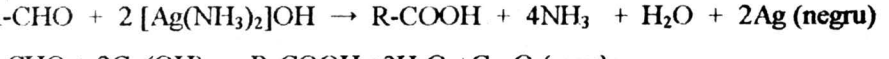
Aldehidele reprezintă un stadiu intermediar de oxidare între alcool și acid; oxidarea aldehidelor la acizi are loc ușor, folosind agenți oxidanți blânzi care nu atacă cetonele și astfel pe baza acestor reacții se pot diferenția aldehidele de cetone. Prin aceste reactii se evidențiază caracterul reducător al aldehidelor.

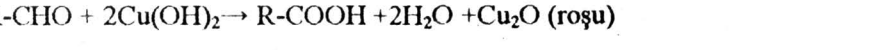
Oxidarea aldehidelor se poate realiza, folosind ca agenți oxidanți:

- permanganat de potasiu, bicromat de potasiu, acid azotic, acid cromic:

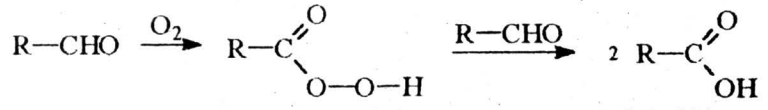


- săruri complexe ale unor metale tranziționale, cum sunt reactivul Tollens: $[Ag(NH_3)_2]OH$ și reactivul Fehling , $Cu(OH)_2$ (metode analitice):





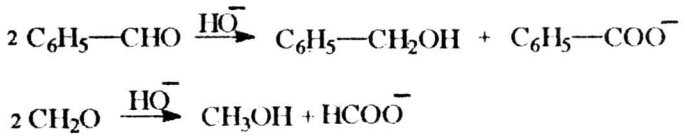
- oxigen molecular (autooxidare) din aer când intermediar se obține peracid:



Aldehidele aromatice cât și aldehidele alifatice care nu au atomi de hidrogen în poziția α (deci nu pot da reacții de condensare) prin tratare cu o soluție apoasă de hidroxid alcalin, suferă o reacție de oxido-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reducere și conduc la acidul și alcoolul corespunzător aldehidei. O moleculă de aldehidă se oxidează la acid pe seama altei molecule de aldehidă care se reduce la alcool:



Deoarece se lucrează în mediu alcalin, acidul obținut rezultă sub formă de sare; prin acidularea soluției se obține acidul liber.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

15. ACIZI CARBOXILICI

Acizii carboxilici sau acizii organici sunt compuşii care conţin în moleculă grupa funcţională carboxil, -COOH legată de un radical hidrocarbonat; formula generală a acizilor organici este: $R-C(=O)-OH$

15.1. Clasificare şi nomenclatură

Acizii carboxilici se pot clasifica după mai multe criterii:

- după numărul grupelor carboxil din moleculă în:
  - acizi monocarboxilici
  - acizi dicarboxilici
  - acizi policarboxilici
- după natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă grupa carboxil în:
  - acizi saturaţi (aciclici şi ciclici)
  - acizi nesaturaţi (cu una sau mai multe legături duble sau triple) şi
  - acizi aromatici

Dacă radicalul hidrocarbonat de care se leagă grupa carboxil este substituit, funcţie de natura substituentului, se disting: acizi halogenaţi, hidroxi-acizi, ceto-acizi, amino-acizi etc. cunoscuţi şi sub denumirea de compuşi cu funcţiuni mixte dar care nu sunt trataţi în acest capitol.

Denumirea acizilor carboxilici se formează prin adăugarea sufixului oic la numele hidrocarburii cu acelaşi număr de atomi de carbon.

O altă modalitate de denumire a acizilor carboxilici, se bazează pe considerarea acestora ca produşi de înlocuire (formală) a unui atom de hidrogen dintr-o hidrocarbură cu grupa carboxil; substituentul -COOH se desemnează prin prefixul carboxi sau sufixul carboxilic alăturaţi numelui hidrocarburii.

Acizii cu catene ramificate sau având diverşi substituenţi se denumesc ca acizi având catena liniară cea mai lungă, la care se ataşează radicalii, precizând poziţia prin cifre începând de la grupa carboxil care are prioritate.

Numeroşi acizi carboxilici au denumiri comune care se folosesc curent în locul denumirilor raţionale, ştiinţifice, realizate prin regulile anterior enumerate. În cazul utilizărilor denumirilor comune, notarea poziţiilor se efectuează prin literele alfabetului grecesc : α, β, γ, δ:

comun	$\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OH$
raţional	5 4 3 2 1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca urmare, un acid organic poate fi denumit în mai multe moduri, ca de exemplu:

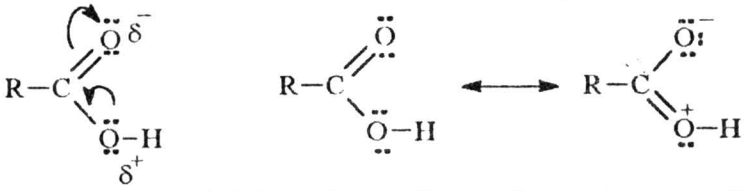
	CH_3-COOH	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$
raţional:	Acid etanoic	Acid 3-metil butanoic
comun:	acid metancarboxilic acid acetic	acid izobutan - carboxilic acid izovalerianic acid β - metilbutiric
	$CH_2=CH-COOH$	$HOOC-COOH$
raţional:	Acid propenoic	Acid etandioic
comun:	acid etencarboxilic acid acrilic	acid oxalic

Radicalul R-C(=O)- se numeşte acil; numele acestuia se formează adăugând sufixul oil la numele hidrocarburii, de exemplu, radicalul $CH_3-CH_2-C(=O)-$ poate fi denumit propanoil sau uzual propionil.

Denumirea sărurilor acizilor şi esterilor se realizează prin înlocuirea sufixului ic din numele acidului cu sufixul at, de exemplu: acetat de sodiu, acetat de etil, etanoat de etil, etc.

15.2. Structura grupei carboxil. Aciditate

Grupa carboxil este formată dintr-o grupă carbonil şi o grupă hidroxil, legate de acelaşi atom de carbon. Totuşi nici una din cele două grupe funcţionale prezente nu se manifestă ca în compuşii simplii corespunzători: aldehide sau cetone şi respectiv alcooli. Această comportare diferită, caracteristică, a grupei carboxil se datorează conjugării interne între electronii π ai legăturii C=O şi electronii p ai atomului de oxigen din grupa OH:



Structura mezomeră cu sarcini despărţite, explică tendinţa mai accentuată a unui acid de a ceda protonul comparativ cu un alcool; această comportare constituie proprietatea cea mai caracteristică a unui acid organic, aciditatea, care justifică şi denumirea lor.

În soluţie apoasă, acizii reacţionează cu apa stabilindu-se un echilibru:

$$R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$$

Aplicând legea acţiunii maselor, constanta de echilibru K are forma:

$$K = \frac{[R-COO^-][H_3O^+]}{[R-COOH][H_2O]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se include concentraţia apei în constanta K (apa fiind în mare exces), rezultă constanta de aciditate K_a:

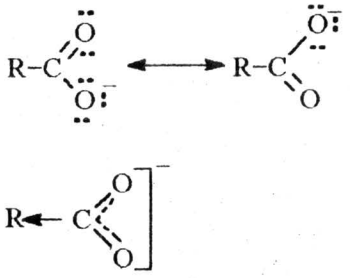
$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[R{-}COO^-][H_3O^+]}{[R{-}COOH]}$$

Aciditatea unui acid se poate exprima fie prin valoarea constantei de aciditate K_a, fie prin valoarea exponentului de aciditate, pK_a care este dată de relaţia: $pK_a = -\log K_a$. Un acid organic este cu atât mai tare cu cât valoarea K_a este mai mare şi cu cât valoarea pK_a este mai mică.

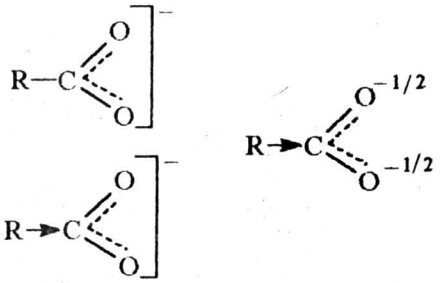
Tabelul nr.15.1. Aciditatea unor acizi monocarboxilici

Denumirea acidului	Structura	$K_a \cdot 10^5$	pK_a
Formic	H-COOH	17,72	3,77
Acetic	H_3C-COOH	1,80	4,74
Fluoracetic	FCH_2-COOH	217	2,59
Cloracetic	$ClCH_2$-COOH	155	2,86
Bromacetic	$BrCH_2$-COOH	138	2,90
Iodacetic	ICH_2-COOH	75	3,18
Cianacetic	NC-CH_2-COOH	347	2,46
Fenilacetic	C_6H_5-CH_2-COOH	4,90	4,31
Vinilacetic	CH_2=CH-CH_2-COOH	4,62	4,35
Acrilic	CH_2=CH-COOH	5,56	4,25
Crotonic	CH_3-CH=CH-COOH	2,04	4,69
Propionic	CH_3-CH_2-COOH	1,33	4,87
Butiric	CH_3-CH_2-CH_2-COOH	1,50	4,82

Aciditatea unui acid carboxilic depinde de natura radicalului de care este legată grupa funcţională, de efectele electronice ale substituenţilor din radical prin care este influenţată stabilitatea ionului carboxilat:



R atrăgător de electroni, stabilizează anionul, măreşte aciditatea



R respingător de electroni, destabilizează anionul, micşorează aciditatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acizii organici sunt acizi slabi; în reacţia cu apa, echilibrul este deplasat spre stânga. Valoarea exponentului de aciditate pK_a de aproximativ 5, corespunde unui acid slab. Acizii organici se evidenţiază cu ajutorul indicatorilor (turnesol, metil-oranj) prin schimbarea de culoare.

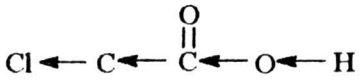
Comparând aciditatea acizilor carboxilici cu aciditatea altor compuşi şi respectiv bazicitatea ionului carboxilat cu bazicitatea altor anioni, se pot scrie următoarele serii pentru:

aciditate relativă: $RCOOH > HOH > ROH > HC{\equiv}CH > NH_3 > RH$

bazicitate relativă: $R\text{-}COO^- < HO^- < RO^- < HC{\equiv}C^- < NH_2^- < R^-$

În tabelul nr.15.1. sunt indicate constantele de aciditate ale unor acizi organici monocarboxilici.

Determinările de aciditate caracteristice unor acizi carboxilici având diferiţi substituenţi permit aprecierea mărimii efectului $-I_s$ sau $+I_s$ al substituentului, prin comparare cu aciditatea acidului nesubstituit.



Acizii α-β nesaturaţi şi acizii aromatici sunt, în general, mai tari decât acizii saturaţi. Acidul benzoic este un acid ceva mai tare decât acidul acetic. Aciditatea acizilor aromatici este afectată de asemenea de natura substituenţilor din nucleu: substituenţii respingători de electroni (cu efect $+I_s$) micşorează aciditatea, substituenţii atrăgători de electroni (cu efect $-I_s$), măresc aciditatea după cum se observă în tabelul nr. 15.2. Efectul inductiv pur poate fi observat doar în cazul în care substituentul se află în poziţia meta faţă de grupa carboxil

Tabelul nr.15.2. Aciditatea unor acizi benzoici substituiţi

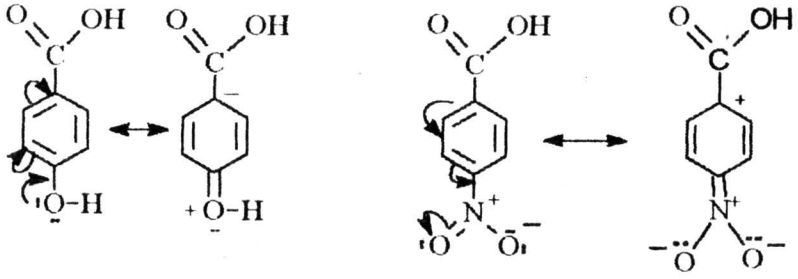
Substituentul	orto		meta		para	
	$K_a \cdot 10^5$	pK_a	$K_a \cdot 10^5$	pK_a	$K_a \cdot 10^5$	pK_a
H	6,3	4,20	6,3	4,20	6,3	4,20
CH3	12,4	3,91	5,4	4,27	4,2	4,38
OH	105	2,98	8,3	4,08	2,6	4,57
Cl	120	2,92	15,1	3,83	10,3	3,97
NO_2	670	2,21	32	3,49	36	3,42

Acizii benzoici orto-substituiţi sunt acizi mai tari decât acidul benzoic nesubstituit, fapt care se explică prin efectele sterice, ce apar între grupa carboxil şi substituent, ce determină devierea de la coplanaritate (orto-efect). Influenţarea acidităţii prin efectele electronice ale substituentului se poate realiza doar când acesta se află în poziţia meta sau para.

Densitatea de electroni indusă de substituent pe nucleul aromatic, va diminua sau va accentua conjugarea din grupa carboxil. Substituenţii cu efecte $-I_S$ şi $+I_S$, aflaţi în poziţia para, micşorează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aciditatea (vezi acidul p-hidroxibenzoic); substituenţii cu efecte $-I_S$ şi $-E_S$, aflaţi în poziţia para, măresc aciditatea (vezi acidul p-nitrobenzoic):



În cazul acizilor dicarboxilici, cele două grupe carboxil disociază independent, astfel că există două trepte de disociere, două constante de disociere, K_1 şi K_2:

$$HOOC-R-COOH + H_2O \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} HOOC-R-COO^- + H_3O^+$$

$$HOOC-R-COO^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} {}^-OOC-R-COO^- + H_3O^+$$

În prima treaptă de disociere acizii dicarboxilici sunt mai puternici decât acizii monocarboxilici fapt care se explică prin efectul $-I_s$ al unei grupe carboxil asupra celeilalte şi care favorizează ionizarea. Cea de a doua treaptă de ionnizare este redusă, constanta de aciditate mică, ceea ce se explică prin repulsia electrostatică a ionului carboxilat asupra introducerii celei de a doua sarcini negative. Acest efect se simte cel mai puternic în cazul primului termen al seriei, acidul oxalic, la ceilalţi termeni ai seriei, efectul scade pe măsură ce creşte distanţa (numărul de grupe CH_2) dintre cele două grupe carboxil.

Tabelul nr.15.3. Aciditatea unor acizi dicarboxilici

Acidul		$K_1 \cdot 10^5$	pK_1	$K_2 \cdot 10^5$	pK_2
Denumirea	Structura				
oxalic	HOOC-COOH	5400	1,27	5,4	4,27
malonic	HOOC-CH_2-COOH	140	2,85	0,20	5,70
succinic	HOOC-$(CH_2)_2$-COOH	6,2	4,21	0,23	5,64
adipic	HOOC-$(CH2)_4$-COOH	3,7	4,43	0,39	5,41
maleic (cis)	HOOC-CH=CH-COOH	1420	1,85	0,055	6,22
fumaric (trans)	HOOC-CH=CH-COOH	96	3,02	4,1	4,39

Din examinarea datelor din tabelele indicate se constată că dintre acizii carboxilici cei mai tari sunt acizii formic şi oxalic.

15.3. Metode de obţinere

Acizii carboxilici se pot obţine prin sinteză (în laborator sau la nivel industrial) sau din surse naturale după o prelucrare corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

15.3.1. Metode de sinteză

Principalele metode de sinteză ale acizilor pot fi grupate în următoarele tipuri de reacţii generale:

Metode oxidative

- oxidarea alcanilor superiori (vezi alcani)

$$R-CH_3 \xrightarrow{\text{aer / cat.}} R-COOH$$

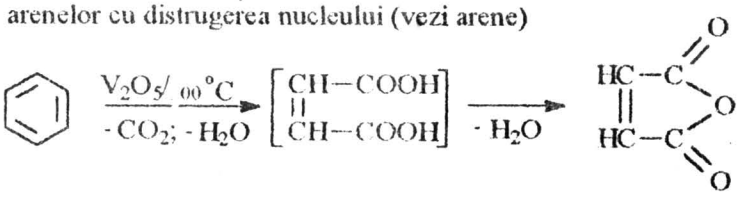
- oxidarea alchenelor (vezi alchene)

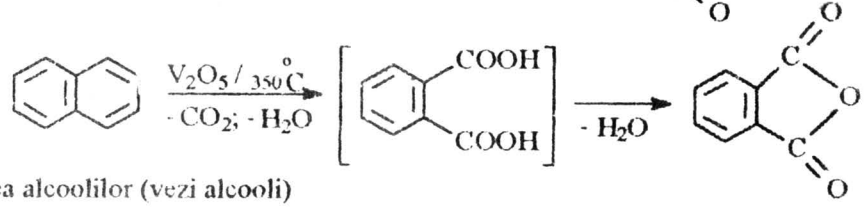
$$R-CH=CH-R' \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} R-COOH + HOOC-R'$$

- oxidarea alchil benzenilor în catena laterală (vezi arene)

$$Ar-CH_2-CH_2-R \xrightarrow[\text{sau } K_2Cr_2O_7]{KMnO_4} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-R \longrightarrow Ar-COOH + R-COOH$$

- oxidarea arenelor cu distrugerea nucleului (vezi arene)





- oxidarea alcoolilor (vezi alcooli)

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4 / H^+ / t^0} R-COOH$$

- oxidarea aldehidelor şi cetonelor (vezi compuşi carbonilici)

$$R-CHO \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-R' \xrightarrow{[O]} R-COOH + HOOC-R'$$

Metode hidrolitice

Derivaţii funcţionali ai acizilor (esteri, halogenuri acide, amide, nitrili, anhidride) regenerează prin hidroliză, acidul din care au provenit. Importanţă deosebită preparativă prezintă:

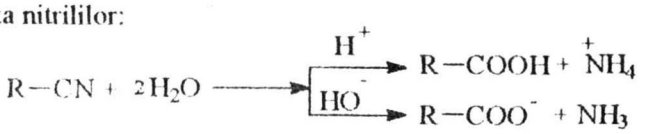
- hidroliza esterilor:

$$R-COOR' + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + R'-OH$$

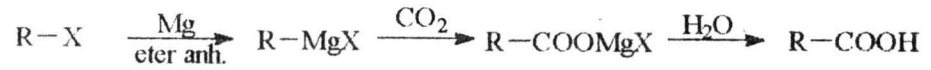
Această reacţie de hidroliză a esterilor poate avea loc în mediu acid, când reacţia este reversibilă, sau în mediu bazic, când nu este reversibilă, cu obţinerea sării acidului şi a alcoolului corespunzător.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- hidroliza nitrililor:



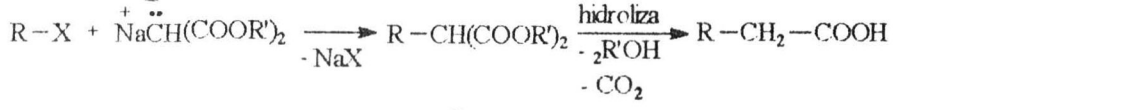
Carbonatarea compuşilor organo-metalici

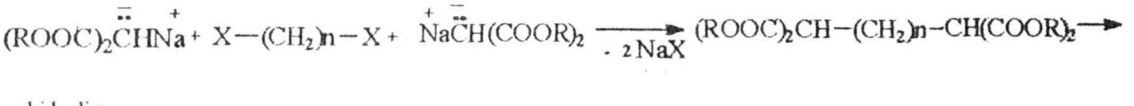


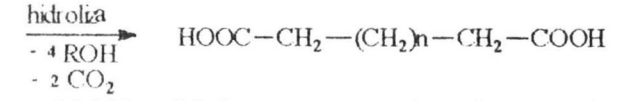
Această reacţie permite obţinerea de acizi carboxilici pornind de la orice derivat halogenat (cu reactivitate normală, redusă sau crescută).

Reacţii de condensare

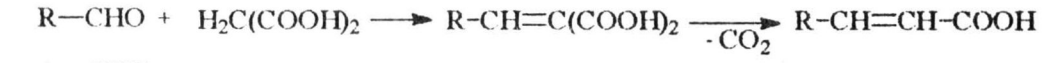
- derivaţi halogenaţi cu ester malonic sodat:

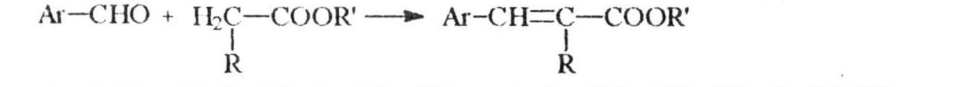


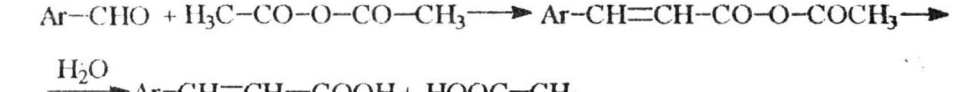




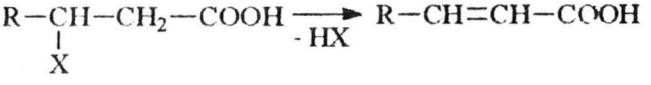
- aldehide alifatice sau aromatice şi compuşi cu metilen activX-CH_2-Y (vezi compuşi carbonilici)







Reacţii de eliminare

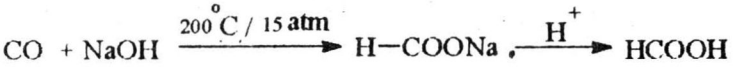


unde X= halogen, hidroxil, amino

Practic reacţia se desfăşoară în prezenţă de baze (KOH alcoolic) când X=halogen; în mediu acid când X=hidroxil, şi prin încălzire când X = amino.

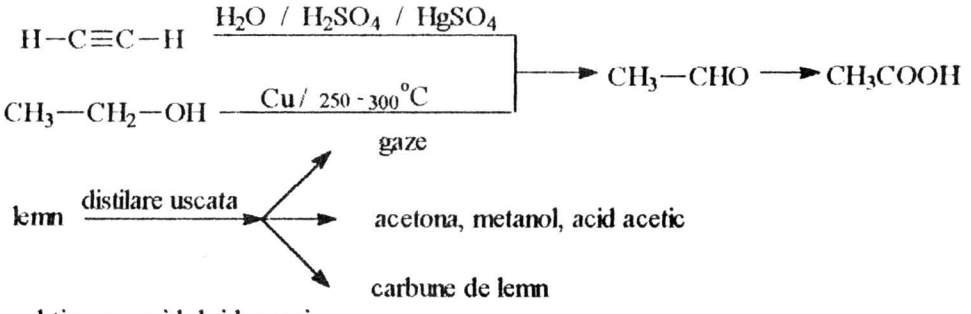
Dintre metodele industriale de sinteză ale acizilor carboxilici, prezintă importanţă următoarele:

- obţinerea acidului formic



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- obținerea acidului acetic:



- obținerea acidului benzoic:

$$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5—COOH$$

- obținerea acizilor cu mai mult de trei atomi de carbon, prin sinteza oxo, la temperatură, presiune și catalizatori specifici:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2=CH_2 + CO + H_2O \\ CH_3—CH_2—OH + CO \end{array}\right\} \longrightarrow CH_3—CH_2—COOH$$

- obținerea acidului adipic

15.3.2. Surse naturale

Sursele naturale pentru obținerea de acizi carboxilici sunt constituite din grăsimile animale și vegetale care din punct de vedere chimic sunt esteri ai acizilor grași (acizi cu catenă liniară, saturați și nesaturați, cu număr par de atomi de carbon, începând de la acidul butiric) cu glicerina.Prin hidroliza grăsimilor în mediu bazic se obțin sărurile acizilor grași (săpunuri) alături de glicerină; de la această reacție se utilizează în mod general denumirea de reacție de saponificare pentru reacția de hidroliză în mediu bazic a esterilor.

15.4. Proprietăți fizice

Acizii monocarboxilici saturați inferiori sunt lichizi la temperatură obișnuită, iar acizii cu un număr de atomi de carbon mai mare decât 12 sunt solizi. Punctele de fierbere cresc odată cu greutatea moleculară, iar acizii cu catenă ramificată fierb la temperaturi mai joase decât izomerii lor cu catena normală.

Termenii superiori se descompun la presiune normală, la o temperatură inferioară punctului de fierbere.

Densitatea scade cu creșterea greutății moleculare. Acizii cu număr par de atomi de carbon în moleculă se topesc la temperaturi mai mari decât omologii imediat superiori și inferiori din cauza structurii cristaline diferite. Prin studiul cu raze X s-a determinat că moleculele acizilor superiori au o

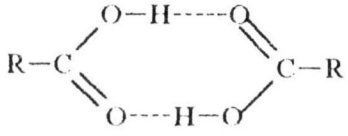
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

structură în zig-zag asemănătoare cu a alcanilor. Distanța dintre atomii de carbon este de 1,54 Å, iar unghiul dintre valențe de 109°.

Termeni inferiori sunt miscibili cu apa, pe când cei superiori sunt cu atât mai puțin solubili în apă cu cât restul hidrocarbonat este mai mare, iar de la C_{12} în sus sunt practic insolubili. Acizii superiori se dizolvă însă în solvenți organici.

Acizii formic și acetic au un miros puternic înțepător și gust acru, cei mijlocii au miros neplăcut de sudoare, iar termenii superiori sunt inodori.

Determinările de mase moleculare ale acizilor au indicat existența unor asociații moleculare; punctele de fierbere ridicate se explică, ca și în cazul alcoolilor, prin legături de hidrogen ce se formează între grupele carboxil, prin intermediul grupelor hidroxil. În cazul acizilor, asocierea prin legături de hidrogen are loc în general, între două molecule:



15.5. Proprietăți chimice

Acizii carboxilici prezintă proprietățile chimice caracteristice grupei funcționale carboxil și proprietăți chimice ale radicalului hidrocarbonat.

15.5.1. Proprietăți chimice ale grupei carboxil

Formarea de săruri

Proprietatea cea mai caracteristică a acizilor organici este aciditatea grupei carboxil.

Ca și acizii anorganici, acizii organici inferiori, lichizi, reacționează cu metalele active și cu oxizii bazici; toți acizii organici „se dizolvă" în hidroxizi, carbonați sau bicarbonați alcalini cu formare de săruri solubile, complet ionizate în soluție apoasă. Din sărurile acizilor carboxilici, prin acidulare cu acizi minerali (HX, H_2SO_4, HNO_3) se regenerează acizii carboxilici corespunzători. Deși acizii organici sunt slabi, comparativ cu acizii anorganici, există însă și acizi mai slabi decât acizii carboxilici: acidul carbonic, acidul cianhidric și acidul fenic (fenolul); aceștia sunt eliberați din sărurile lor de către acizii organici.

Sărurile de amoniu sunt compuși ionici care, în funcție de bazicitatea aminei, disociază reversibil ca și sărurile de amoniu anorganice. Sărurile cu metale alcalino-pământoase sunt greu solubile în apă și precipită. Sărurile cu metale ca de exemplu Ag, Cu etc. sunt substanțe neionice, insolubile în apă. În cazul unor acizi cu catenă lungă, acest tip de săruri sunt solubile în hidrocarburi (motiv pentru care se folosesc drept catalizatori de oxidare). Acizii dicarboxilici formează două tipuri de săruri: o sare acidă (HOOC-R-COONa) ce se obține prin neutralizarea doar a unei grupe carboxil și o sare neutră (NaOOC-R-COONa).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sărurile de sodiu ale acizilor graşi C_{12}-C_{18} (săpunuri) obţinute prin hidroliza grăsimilor, prezintă atât asemănări cât şi deosebiri cu sărurile de sodiu ale acizilor inferiori. Se aseamănă doar în soluţii diluate când există sub formă de ioni individuali $RCOO^-$ şi Na^+, hidrataţi cu molecule de apă. Se deosebesc însă în soluţii concentrate, când anionii acizilor graşi se găsesc sub formă de asociaţii numite miceli. Săpunurile sunt constituite dintr-o catenă hidrocarbonată lungă, cu caracter hidrofob şi o grupă carboxilat cu caracter hidrofil. Capacitatea de spălare a săpunului se datorează faptului că moleculele de săpun se orientează cu partea hidrofobă spre suprafaţa nemiscibilă cu apa (zonele murdare) şi cu grupa carboxilat spre apă. Suprafaţa nemiscibilă se înconjoară cu molecule de apă, făcând astfel posibilă solubilizarea substanţelor nepolare aşa cum se observă din figura nr. 15.1.

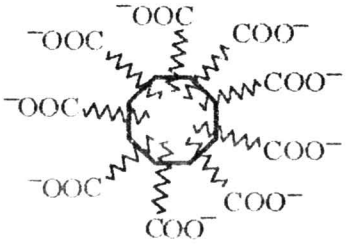


Fig. nr. 15.1. Zonă nemiscibilă în apă, menţinută în apă de moleculele de săpun cu grupele carboxilat hidratate îndreptate spre exterior

Săpunurile de sodiu sunt biodegradabile fapt care se explică prin existenţa catenelor lineare cu număr par de atomi de carbon.

Necesarul de săpun, insuficient, a fost completat prin sinteza de compuşi organici cu caracteristici asemănătoare sărurilor de sodiu ale acizilor graşi. Au apărut astfel detergenţii care ca şi săpunurile conţin o catenă hidrofobă C_{12}-C_{18} şi o grupă hidrofilă. Funcţie de natura grupei hidrofile, detergenţii sunt: anionici, cationici şi neionici.

Detergenţii anionici conţin ca şi grupe hidrofile, grupa sulfat $-OSO_3^-$ sau grupa sulfonat $-SO_3^-$, sub formă de săruri solubile de sodiu şi calciu, magneziu sau metale grele. Detergenţii cationici conţin o grupă cuaternară de amoniu legată de o catenă lungă alifatică; se mai numesc şi săpunuri inverse şi se folosesc ca dezinfectanţi deoarece coagulează proteinele din bacterii. Detergenţii neionici sunt în general polieteri şi se obţin prin etoxilarea alcoolilor C_{12}-C_{18} cu etilen oxid. Din punct de vedere ecologic, prezintă importanţă detergenţii biodegradabili şi aceştia sunt cei ce posedă în molecula lor catene lineare, neramificate; detergenţii cu catene ramificate nu sunt biodegradabili.

$R-SO_3^-Na^+$	$R-\overset{+}{N}R'_3]X^-$	$R-O-(CH_2-CH_2-O)_nCH_2CH_2OH$
$R-O-SO_3^-Na^+$	$R' < R$	
$R-Ar-SO_3^-Na^+$		
detergent anionic	detergent cationic	detergent neionic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Decarboxilarea

Acizii carboxilici sunt rezistenţi la încălzire; ei pot fi distilaţi la presiune redusă, fără a se descompune.

Sărurile acizilor se descompun la încălzire. Sărurile de sodiu încălzite cu un exces de hidroxid alcalin se decarboxilează: astfel, din acid acetic se obţine metan, din acid benzoic se obţine benzen:

$$C_6H_5—COONa + NaOH \xrightarrow{t^\circ C} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Acizii nesaturaţi se decarboxilează uşor, chiar la fierberea soluţiilor lor apoase alcaline sau prin simplă încălzire peste punctul lor de topire.

Acizii 1,3-dicarboxilici se decarboxilează relativ uşor trecând în acizi monocarboxilici prin încălzire între 130-160°C: astfel acidul malonic trece în acid acetic.

Sărurile de calciu, încălzite singure conduc la cetone; încălzite împreună cu formiat de calciu conduc la aldehide:

$$2CH_3COOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} H_3C—CO—CH_3 + CaCO_3 + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3—COO \\ H—COO \end{matrix}\right\rangle Ca \xrightarrow{t^\circ C} CH_3—CHO + CaCO_3$$

Reducerea acizilor

Acizii se pot reduce cu randamente bune, la alcoolii corespunzători cu ajutorul hidrurii de litiu şi aluminiu:

$$4\ R—COOH + 3\ LiAlH_4 \xrightarrow[-4H_2]{-2LiAlO_2} (RCH_2O)_4AlLi \xrightarrow{4H_2O} 4\ R—CH_2OH$$

Formarea de derivaţi

Acizii carboxilici pot forma un număr mare de derivaţi funcţionali prin înlocuirea grupei hidroxil, a oxigenului carbonilic, sau a ambelor grupe cu alţi atomi sau grupe de atomi.

Principalii derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici sunt: esterii, halogenurile acide, amidele, anhidridele, nitrilii.

Proprietatea generală, comună a derivaţilor acizilor carboxilici constă în regenerarea acidului iniţial prin reactia de hidroliză.

Ei vor fi trataţi în subcapitolul 15.6.

15.5.2. Proprietăţi chimice ale radicalului hidrocarbonat

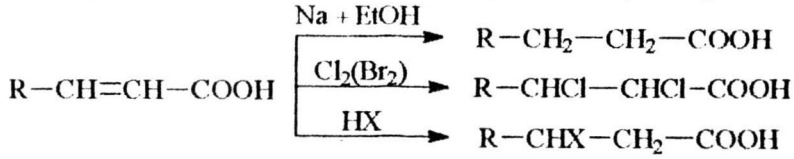
- Radicalii hidrocarbonaţi saturaţi suferă o reacţie de substituţie fotochimică cu clor, conducând la un amestec de acizi diferit substituiţi ca număr de atomi sau ca poziţie:

$$CH_3—COOH \xrightarrow{Cl_2 / h\nu} ClCH_2—COOH + Cl_2CH—COOH + Cl_3C—COOH$$

$$CH_3—CH_2—COOH \xrightarrow{Cl_2 / h\nu} CH_3—CHCl—COOH + ClCH_2—CH_2—COOH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

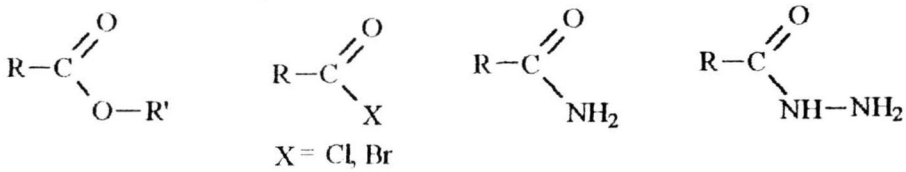
- Radicalii hidrocarbonaţi nesaturaţi din acizi pot da reacţii de adiţie la legăturile multiple cu hidrogenul, halogenii, hidracizii, conducând la compuşii saturaţi corespunzători:

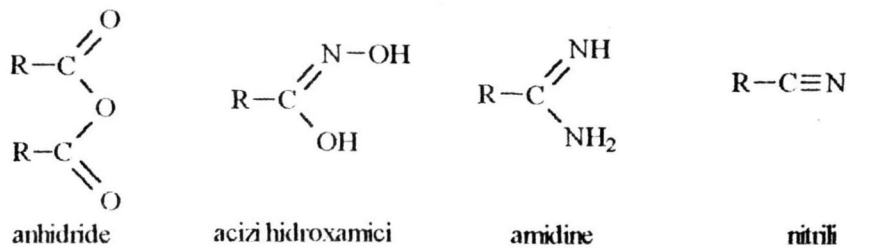


- Radicalii aromatici pot suferi reacţii de substituţie în nucleu, în poziţia meta; reacţia de substituţie decurge în condiţii energice deoarece grupa carboxil dezactivează nucleul aromatic

15.6. Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici

Cei mai cunoscuţi derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici sunt:

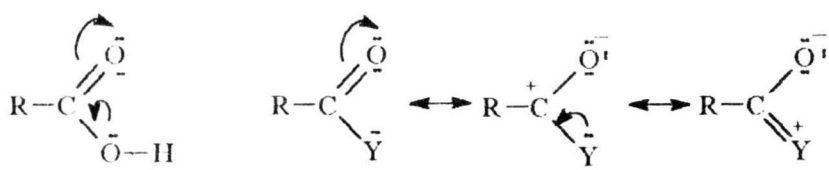




Dintre aceştia, cu importanţă deosebită sunt: esterii, amidele, halogenurile acide şi nitrilii.

15.6.1. Structură şi reactivitate. Generalităţi

În grupele funcţionale ale derivaţilor acizilor are loc o conjugare p-π ca şi în cazul grupei carboxil:

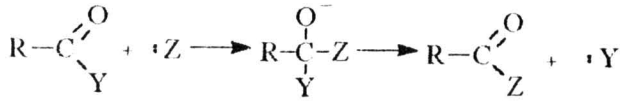


Conjugarea internă în aceste grupe funcţionale este cu atât mai puternică cu cât atomul –Y: este mai puţin electronegativ şi în consecinţă reţine mai slab electronii săi neparticipanţi.

Deoarece electronegativitatea scade în ordinea: X>O>N, conjugarea internă creşte în ordinea: halogenuri acide < esteri < anhidride << amide, determinând în aceeaşi ordine şi variaţia reactivităţii (etalon fiind reacţia de hidroliză, halogenurile acide reacţionează cu apa mai uşor ca esterii, iar aceştia mai uşor decât amidele).

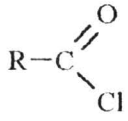
Acizii şi derivaţii săi funcţionali, suferă o substituţie nucleofilă tipică în care grupa –OH, -Cl, -OOCR, -NH_2, sau OR' este înlocuită cu o altă grupă bazică.

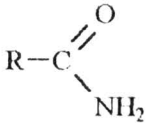
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

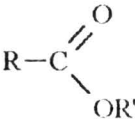


Y = -OH, -Cl, -OOCR, $-NH_2$, -OR'

Substituţia are loc mult mai uşor decât la un atom de carbon saturat, fapt care se datorează efectului electronic ($-E_S$) al oxigenului carbonilic care face ca atomul de carbon carbonilic să fie mai susceptibil la atacul nucleofil:

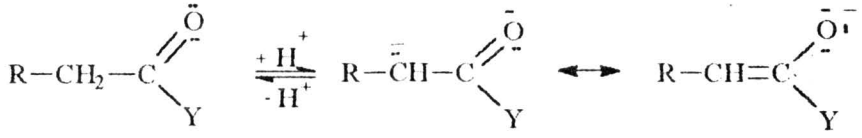
 mai reactiv ca R—Cl

 mai reactiv ca $R-NH_2$

 mai reactiv ca R—O—R'

Unele reacţii nici n-ar putea avea loc deloc în absenţa grupei C=O activante, ca de exemplu înlocuirea grupei $-NH_2$ cu –OH.

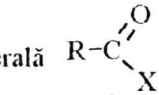
Grupele funcţionale ale derivaţilor acizilor carboxilici prin efectul lor $-I_s$, produc o slăbire a legăturilor C-H din poziţia α, fapt care se concretizează prin acidifierea atomilor de hidrogen din poziţia α şi formarea unui anion:



carbanion anion enolat

Toţi derivaţii funcţionali ai acizilor sunt compuşi polari, fapt care se datorează prezentei grupelor >C=O şi –C=N polare.

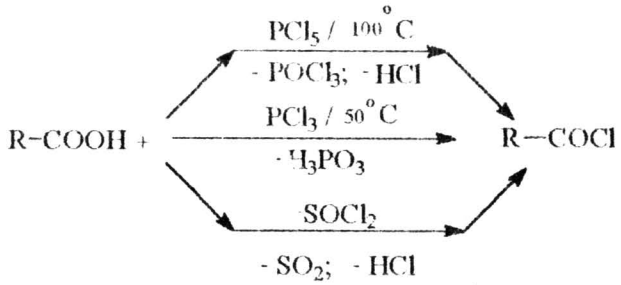
15.6.2. Halogenuri acide (Halogenuri de acil)

Halogenurile acide au formula generală  unde X = F, Cl, Br, I.

Clorurile acide sunt compuşii cei mai utilizaţi din această clasă, dată fiind uşurinţa obţinerii lor.

Metodele generale de sinteză ale clorurilor acizilor constau în tratarea acizilor cu penta sau triclorură de fosfor sau cu clorură de tionil:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Bromurile acide se pot obține în mod asemănător , din acizi și penta sau tribromură de fosfor; iodurile și fluorurile de acil se obțin prin tratarea clorurilor acide cu acid iodhidric, respectiv fluorhidric:

$$R\text{-}COCl + HX \rightarrow R\text{-}COX + HCl$$

unde: HX = HI, HF

Proprietăți fizice

Halogenurile acizilor inferiori sunt lichide incolore, distilabile, având temperaturi de fierbere mai scăzute decât ale acizilor corespunzători (deoarece nu sunt asociate). Au miros înțepător, fumegă la aer și sunt lacrimogene. Halogenurile acizilor superiori sunt substanțe solide.

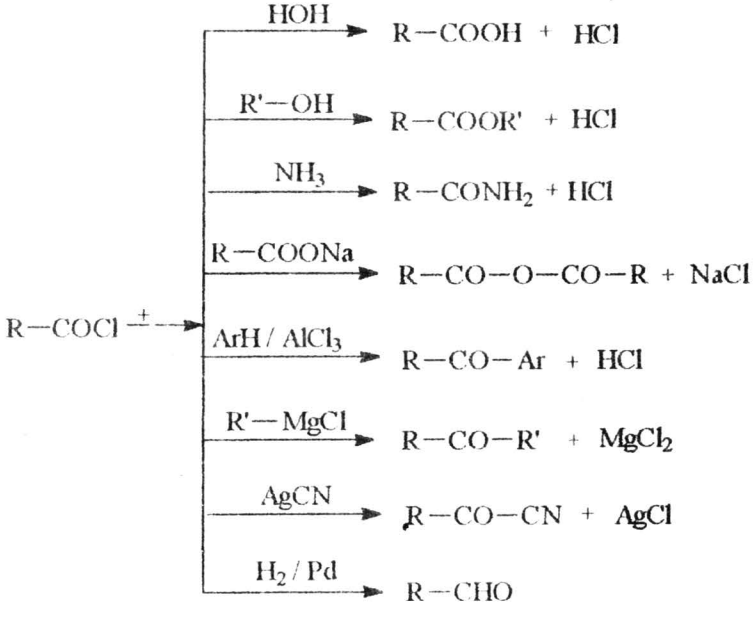
Clorurile acide se dizolvă în solvenți organici: hidrocarburi, cloroform, benzen etc.

Proprietăți chimice

Halogenurile acide sunt compuși cu o reacționabilitate mare conducând prin tratarea cu diverși reactivi la o gamă variată de produși finali.

Clorurile acide (în general toate halogenurile acide) reacționează cu apa conducând la acizii corespunzători. Reacția cu apa este cu atât mai energică cu cât clorura acidă este mai solubilă în apă; în cazul unei solubilități mai reduse reacția se poate accelera adăugând un solvent.

Atomul de halogen din halogenurile acide se poate substitui cu diverși atomi sau grupe de atomi, ca de exemplu:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există diverse modalităţi practice de a obţine un compus dintr-o anumită clasă: de exemplu un ester se poate prepara prin tratarea unei cloruri acide cu un alcool, alcoxid sau fenoxid.

Produşii obţinuţi pornind de la o clorură acidă pot constitui un produs intermediar pentru o altă sinteză, exemplu cetona în sinteza unui alcool terţiar etc.

Clorurile acide sunt utilizate curent în calitate de agenţi de acilare foarte eficienţi: acilare la atomul de carbon (reacţia de acilare Friedel-Crafts), acilare la atomul de oxigen (obţinere de esteri), acilare la atomul de azot (obţinere de amide).

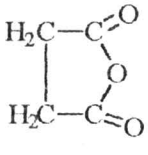
15.6.3. Anhidride acide. (Anhidridele acizilor carboxilici)

Anhidridele acide sunt compuşi ce se obţin prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil; au formula generală: R-CO-O-CO-R

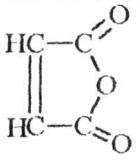
$$R\text{-}COOH + HOOC\text{-}R \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + H_2O$$

Dacă reacţia de eliminare are loc între doi acizi diferiţi se obţine o anhidridă mixtă: R-CO-O-CO-R', de exemplu, CH_3-CO-O-CO-C_6H_5 anhidrida mixtă acetică benzoică.

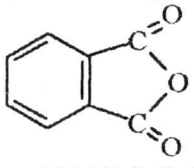
În cazul acizilor dicarboxilici se poate forma o anhidridă ciclică, ca de exemplu:



anhidridă succinică



anhidridă maleică



anhidridă ftalică

Există însă acizi dicarboxilici care din motive sterice nu pot forma anhidride, ca de exemplu acidul fumaric, acidul tereftalic, etc.

Metoda generală de sinteză a anhidridelor acide constă în tratarea acizilor sau sărurilor lor cu cloruri acide:

$$R\text{-}COCl + \begin{cases} HOOC\text{-}R \xrightarrow{-HCl} \\ NaOOC\text{-}R \xrightarrow{-NaCl} \end{cases} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R$$

Obţinerea anhidridelor acide prin eliminare de apă se realizeaza prin încălzirea acidului peste temperatura sa de topire de exemplu: obţinerea anhidridei ftalice, respectiv maleice.

Industrial, anhidrida acetică se obţine prin trecerea unui amestec de acid acetic şi fosgen peste catalizatori, la temperatura înaltă:

$$CH_3COOH + COCl_2 \xrightarrow[-HCl;\ -CO_2]{} CH_3\text{—}COCl \xrightarrow[-HCl]{CH_3COOH} CH_3\text{—}CO\text{—}O\text{—}CO\text{—}CH_3$$

Proprietăţi fizice

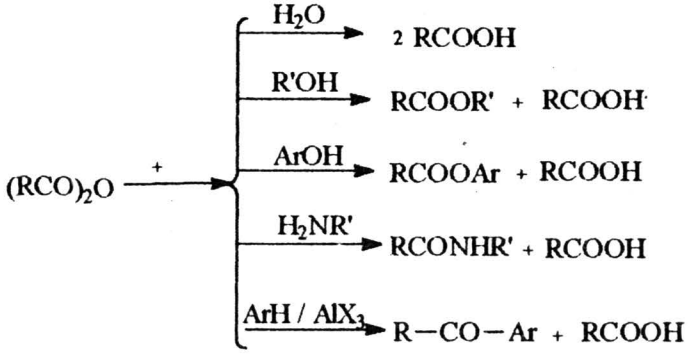
Anhidridele acizilor inferiori sunt substante lichide, cu miros caracteristic şi înţepător; anhidridele acizilor superiori sunt substanţe solide. Temperaturile de fierbere ale anhidridelor sunt mai înalte decât ale acizilor corespunzători.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proprietăţi chimice

Anhidridele acide sunt substanţe foarte reactive: cu apa regenerează acidul din care au provenit, cu alcoolii, fenolii, aminele şi arenele conduc la compuşii de acilare corespunzători.

Anhidridele acide sunt cei mai eficienţi agenţi de acilare, capacitatea de acilare scăzând în ordinea: $(RCO)_2O > R\text{-}COX > RCOOH$



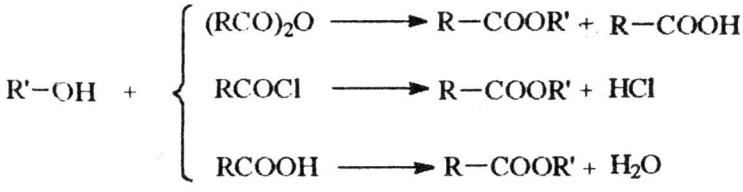
Grupa funcţională anhidridă, atrăgătoare de electroni, (efect – I_s) determină acidifierea legăturilor C-H din poziţia α, fapt pentru care anhidridele pot participa la reacţii de condensare cu compuşi carbonilici (vezi compuşi carbonilici) în calitate de componentă metilenică.

15.6.4. Esteri

Esterii sunt derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici în care grupa –OH din carboxil este înlocuită cu grupa –OR'; au formula generală: $R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}R'$. În cazul acizilor dicarboxilici pot exista esteri neutri sau acizi, funcţie de numărul grupelor carboxil modificate. Esterii ciclici se numesc lactone.

Metodele generale de sinteză ale esterilor, parţial expuse, sunt următoarele:

- acilarea alcoolilor cu anhidride acide, cloruri acide sau acizi:



Pornind de la fenoli se pot obţine esteri utilizând anhidride sau halogenuri acide (esterificare indirectă):

- tratarea sărurilor acizilor carboxilici cu derivaţi halogenaţi:

$$R\text{-}COOAg + R'I \rightarrow R\text{-}COOR' + AgI$$

- tratarea unui ester cu un alcool: reacţia de transesterificare; această reacţie are loc în prezenţă de catalizatori acizi sau bazici şi este reversibilă:

$$R\text{-}COOR' + R''OH \rightleftharpoons R\text{-}COOR'' + R'OH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintre aceste metode de sinteză, cea mai utilizată este metoda esterificării directe: reacția dintre un acid și un alcool:

$$R{-}COOH + R'OH \rightleftharpoons R{-}COOR' + H_2O$$

Reacția este reversibilă, are loc cu viteză mică, echilibrul atingându-se în câteva zile dacă se lucrează la temperatură înaltă, sau în câțiva ani dacă se lucrează la temperatura camerei. Pentru a deplasa echilibrul reacției în sensul obținerii esterului se poate utiliza una din următoarele variante:

- folosirea în exces a unei componente (alcoolul sau acidul),
- îndepărtarea esterului, prin distilare, pe măsură ce se formează,
- îndepărtarea apei prin distilare azeotropă cu un solvent inert.

Practic reacția de esterificare directă se realizează la cald și în prezența unui catalizator acid (HCl anhidru, H_2SO_4 concentrat, acid fosforic, acid benzen sulfonic); în aceste condiții timpul de reacție este de câteva ore. Viteza reacției de esterificare depinde și de natura alcoolului utilizat: alcoolii primari se esterifică mai ușor decât cei secundari și aceștia, mai ușor decât cei terțiari.

Realizând reacția de esterificare directă în cazul folosirii unui alcool având atomul de oxigen marcat s-a constatat prezența acestuia în ester, fapt care a indicat că apa eliminată în această reacție se formează din grupa –OH din acid și un atom de hidrogen de la grupa –OH din alcool:

$$R{-}CO\boxed{OH + H^{18}O}{-}R' \longrightarrow R{-}CO{-}\overset{18}{O}R' + H_2O$$

Proprietăți fizice

Proprietățile fizice ale esterilor depind în mare măsură de natura acidului și a alcoolului din care au provenit.

Esterii inferiori sunt substanțe lichide, incolore, cu puncte de fierbere inferioare acizilor corespunzători; sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici, ei înșiși având proprietăți de solvent pentru alți compuși. Numeroși esteri se găsesc în flori și fructe, determinând parfumul și aroma acestora. Esterii plăcut mirositori se utilizează în parfumerie sau ca esențe de fructe ca de exemplu: valerianatul de amil are miros de mere, butiratul de etil are miros de piersici și caise, butiratul de amil are miros de ananas, acetatul de izoamil are miros de banane, formiatul de etil are miros de rom etc.

Proprietăți chimice

Reactivitatea esterilor se concretizează prin:

- reacția de hidroliză care poate avea loc atât în mediu acid cât și în mediu bazic:

$$R{-}COOR' + H_2O \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+\,H^+} RCOOH + R'OH \\ \xrightarrow{+\,HO^-} RCOO^- + R'OH \end{cases}$$

Reacția de hidroliză în mediu acid conduce la acidul inițial, în timp ce reacția de hidroliză în mediu bazic (reacția de saponificare) conduce la obținerea sării corespunzătoare acidului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- reactia de amonoliză (cu amoniac) şi reacţia de aminoliză (cu amine) conduce la obţinerea de amide:

$$R-COOR' + \begin{cases} \xrightarrow{NH_3} R-CONH_2 \\ \xrightarrow{HNR''} R-CONHR'' \\ \xrightarrow{HNR_2''} R-CONR_2'' \end{cases}$$

Esterii reactionează şi cu alte baze azotate conducând la alţi derivati ai acizilor:

$$R-COOR' + \begin{cases} \xrightarrow{H_2NOH} R-CONHOH & \text{acid hidroxamic} \\ \xrightarrow{H_2N-NH_2} R-CONHNH_2 & \text{hidrazidă} \end{cases}$$

- reacţia cu derivaţi organo-magnezieni care se desfăşoară în două etape: cu obţinerea mai întâi a unei cetone şi apoi a alcoolului terţiar:

$$R-COOR' + \xrightarrow{R''MgX} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'' \xrightarrow{R''MgX} R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}-R''$$

În cazul unui formiat, se obtine în final un alcool secundar:

$$H-COOR \xrightarrow{R'MgX} R'_2CH-OH$$

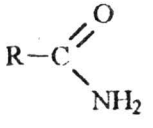
- reacţia de reducere la alcooli, care se poate realiza catalitic sau cu agenţi reducători:

$$R-COOR' + \begin{cases} \xrightarrow{H_2 / CuO;\ Cr_2O_3\ /t^oC\ /p} \\ \xrightarrow{LiAlH_4 \text{ sau } Na \text{ / alcool}} \end{cases} \longrightarrow R-CH_2OH + R'-OH$$

Esterii se reduc mai uşor decât acizii corespunzători.

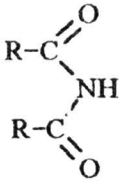
15.6.5. Amide

Amidele provin din acizi carboxilici prin înlocuirea grupei –OH cu grupa $-NH_2$ (-NHR, $-NR_2$); se mai pot considera şi derivaţi acilaţi ai aminelor. De reţinut, prin comparaţie structurile şi denumirile de lactamă şi imidă.



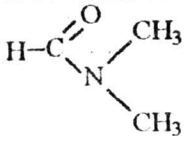
amidă aciclică

amidă aciclică (lactamă)



diacil amina (imidă)

Prin substituirea atomilor de hidrogen de la atomul de azot din amidă, se obţin amide N-substituite şi N,N- disubstituite de exemplu:



N,N-dimetilformamidă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metode de sinteză

- din cloruri acide, esteri sau anhidride şi amoniac:

$R\text{-}COCl + NH_3 \rightarrow R\text{-}CONH_2 + HCl$

$R\text{-}COOR' + NH_3 \rightarrow R\text{-}CONH_2 + R'OH$

$(RCO)_2O + 2\,NH_3 \rightarrow R\text{-}CONH_2 + R\text{-}COONH_4$

- din acizi carboxilici şi amoniac:

$$R\text{-}COOH + NH_3 \longrightarrow R\text{-}COO^{-}\,{}^{+}NH_4 \xrightarrow{t^{\circ}C} R\text{-}CONH_2 + H_2O$$

Sărurile de amoniu obţinute în prima etapă a sintezei sunt încălzite la temperaturi de peste 200°C când are loc eliminarea apei. Această metodă se foloseşte deseori în industrie pentru obţinerea amidelor.

- din nitrili , prin hidroliză parţială, în mediu acid:

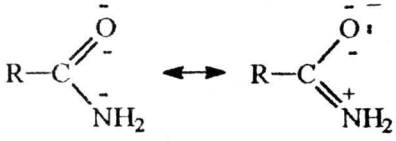
$R\text{-}C{\equiv}N + H_2O \rightarrow R\text{-}CONH_2$

Proprietăţi fizice

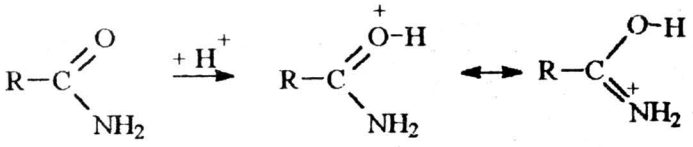
Amidele, cu excepţia formamidei care este lichidă, sunt substanţe solide, cristaline; termenii inferiori sunt solubili în apă, cei superiori sunt solubili în solvenţi organici polari. Punctele de fierbere ridicate ale amidelor se datorează asociaţiei moleculare prin legături de hidrogen între grupe NH şi grupe C=O.

Proprietăţi chimice

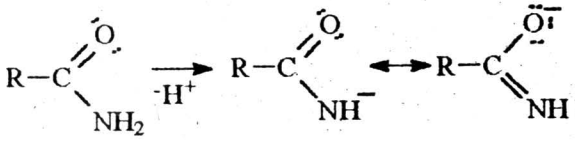
- bazicitatea amidelor este foarte redusă în comparaţie cu aminele, fapt care se explică prin conjugarea internă p-π din grupa funcţională:



În reacţie cu un acid, amida fixează protonul la oxigen; amida protonată este stabilizată prin conjugare:



Grupa NH din amidă este slab acidă, protonul putând fi eliminat doar în prezenţa unor baze tari ($NaNH_2$, NaH), anionul format fiind stabilizat prin conjugare:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- hidroliza amidelor cu refacerea acidului iniţial poate decurge atât în mediu acid cât şi în mediu bazic:

$$R-CONH_2 + H_2O \xrightarrow{+H^+} R-COOH + NH_4^+$$
$$R-CONH_2 + H_2O \xrightarrow{+HO^-} R-COO^- + NH_3$$

Conjugarea internă din grupa amidică, mai avansată decât cea din grupa esterică, face ca reacţia de hidroliză a amidelor să decurgă mai greu decât cea a esterilor.

- tratarea amidelor cu acid azotos conduce la obţinerea acidului carboxilic iniţial, pe baza unei reacţii de diazotare:

$$R-CONH_2 \xrightarrow{HNO_2} R-COOH + N_2 + H_2O$$

- deshidratarea amidelor:

$$R-CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} R-C\equiv N$$

Această reacţie, inversă celei de obţinere a amidelor din nitrili, se realizează în prezenţa unor agenţi deshidratanţi ca P_2O_5, anhidridă acetică etc.

- reducerea amidelor, cu obţinerea de amine, se poate realiza atât catalitic cât şi cu agenţi reducători:

$$R-CONH_2 + \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{H_2 / CuO \cdot Cr_2O_3} \\ \xrightarrow{LiAlH_4 / eter} \end{array} \right\} \longrightarrow R-CH_2-NH_2$$

Din amide N-substituite se obţin aminele secundare, din aminele N,N-disubstituite, respectiv aminele terţiare.:

- degradarea Hofmann a amidelor:

$$R-CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} R-NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Prin tratarea amidelor nesubstituite la azot cu hipobromit de sodiu (Br_2 + NaOH) se obţine o amină primară având un atom de carbon mai puţin în moleculă decât amida iniţială.

Degradarea Hofmann este o reacţie de transpoziţie intramoleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

16. AMINOACIZI. PEPTIDE. PROTEINE

16.1. Aminoacizi

Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcţiune mixtă, care conţin în molecula lor grupe carboxilice şi grupe aminice legate de un radical hidrocarbonat; se reprezintă prin formula generală: H_2N-R-COOH.

16.1.1. Clasificare şi denumire

Aminoacizii se pot clasifica după:

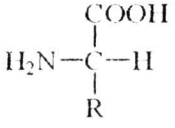
- structura restului hidrocarbonat:
  - alifatici
  - aromatici
- poziţia relativă a celor două grupe funcţionale:
  - α-aminoacizi: $R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$
  - β-aminoacizi: $R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$
  - γ-aminoacizi: $R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH$

etc.

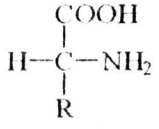
Dintre clasele de aminoacizi, cea mai importantă este cea a α-aminoacizilor, componente de bază ale proteinelor din regnul vegetal şi animal.

Aceste proteine sunt compuse dintr-un număr variabil de α-aminoacizi, masa lor moleculară fiind mai mare de 10.000. Din asemenea surse naturale s-au izolat peste 100 de aminoacizi, dintre care majoritatea sunt α-aminoacizi. Aceştia diferă prin structura lanţului hidrocarbonat R.

Toţi α-aminoacizi proveniţi din proteinele umane au configuraţia L la nivelul atomului de $C\alpha$, în timp ce aminoacizii proveniţi din surse microbiologice prezintă uneori şi configuraţia D



familia L



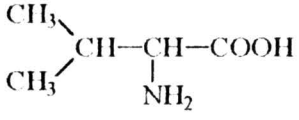
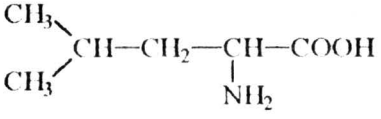
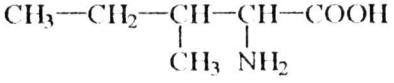
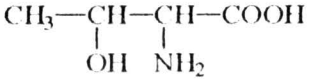
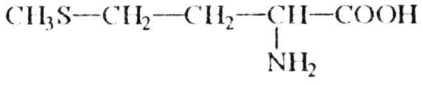
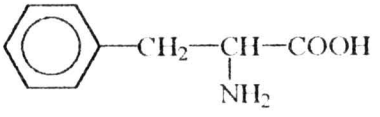
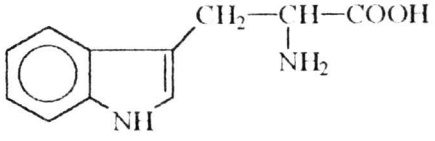
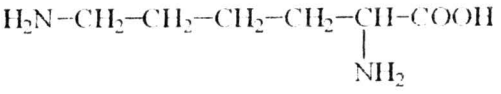
familia D

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintre aminoacizii izolați din regnul viu doar 20 sunt componenți ai proteinelor naturale (aminoacizi naturali). Alții sunt fie intermediari, fie produși ai metabolismului. Toate speciile însuflețite sintetizează aminoacizi, totuși multe dintre ele nu pot sintetiza prin propriul metabolism toți aminoacizii necesari vieții.

Astfel, opt dintre aminoacizii necesari speciei umane (aminoacizi esențiali) nu pot fi sintetizați la nivel celular, fiind obligatorie prezența lor în alimentație (tabelul nr.16.1.)

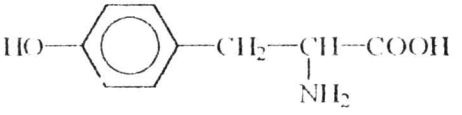
Tabelul nr.16.1. Aminoacizi esențiali

Structură	Denumire	Abreviere
	L(+) Valină	Val
	L(-) Leucină	Leu
	L(+) Izoleucină	Ile
	L(-) Treonină	Thr
	L(-) Metionină	Met
	L(-) Fenilalanină	Phe
	L(-) Triptofan	Trp
	L(+) Lisină	Lys

După structura lor, aminoacizii naturali pot fi clasificați în șase categorii (tabelul nr.16.2)

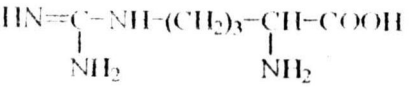
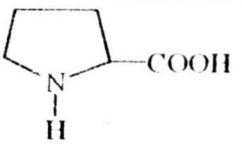
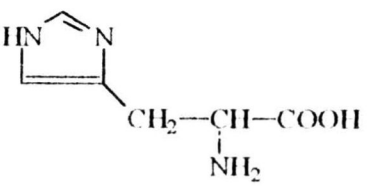
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr.16.2. Clase de α-aminoacizi naturali

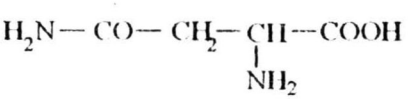
Clasa	Aminoacizi	Denumire	Abreviere
I. α-Aminoacizi monocarboxilici	H_2N-CH_2-COOH	Glicină (glicocol)	Gly
	$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Alanină	Ala
	Valină	-	Val
	Leucină	-	Leu
	Izoleucină	-	Ile
	Fenilalanină	-	Phe
II. Aminoacizi dicarboxilici	$HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Acid aspartic	Asp
	$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Acid glutamic	Glu
III. Hidroxiaminoacizi	$HO-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Serină	Ser
		Tirosină	Tyr
	Treonină	-	Thr
IV. Tioaminoacizi	$HS-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Cisteină	Cys-SH
	$HOOC-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Cistină	CyS-SCys
	Metionină	-	Met
V. Diaminoacizi	$H_2N-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Ornitină	Orn
	Lisină	-	Lys

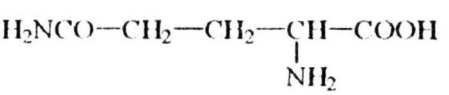
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

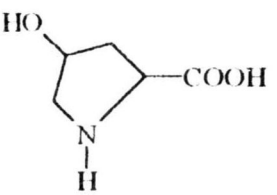
(continuare)

Clasa	Aminoacizi	Denumire	Abreviere
V. Diaminoacizi		Arginină	Arg
VI. α-Aminoacizi heterociclici		Proliană	Pro
		Histidină	His
	Triptofan	-	Trp

Într-o proporție mai mică se mai găsesc în proteine aminoacizii:

Asparagină (Asn): 

Glutamină (Gln): 

β-Hidroxiprolină: 

16.1.2. Metode de obținere

Se cunosc metode de obținere cu aplicabilitate generală (pentru un număr mare de α-aminoacizi) și metode speciale.

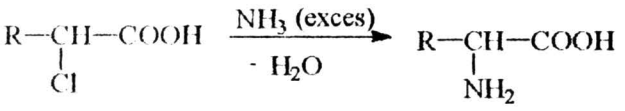
Indiferent de metodele utilizate, se obțin întotdeauna amestecurile racemice ale α-aminoacizilor chirali, deoarece sinteza organică are loc în condiții achirale, în care racemicii sunt termodinamic favorizați față de enantiomeri.

O cale de preparare a α-aminoacizilor optic puri este sinteza asimetrică totală în prezența enzimelor, biocatalizatori cu înaltă specificitate de substrat și de reacție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

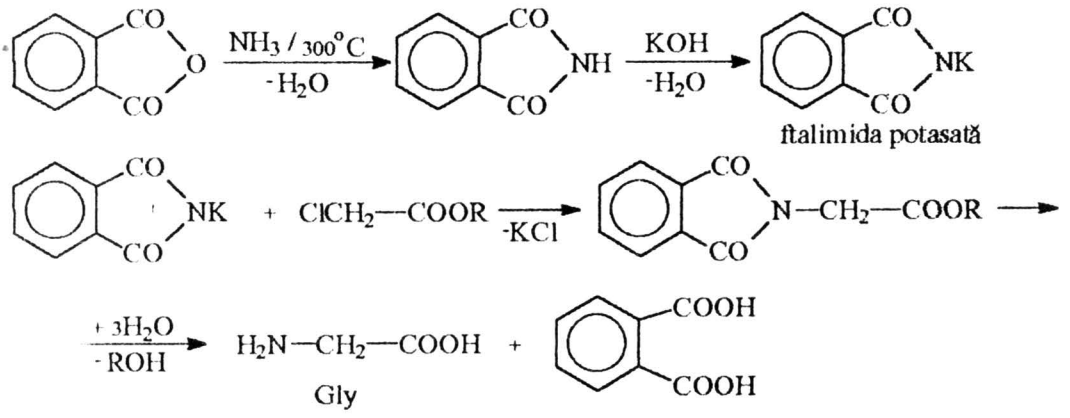
Aminarea acizilor carboxilici α-halogenați

Este o metodă utilizată mai ales în sinteza α-aminoacizilor monocarboxilici și dicarboxilici:



Se folosește exces de amoniac pentru a preveni formarea aminelor secundare și terțiare.

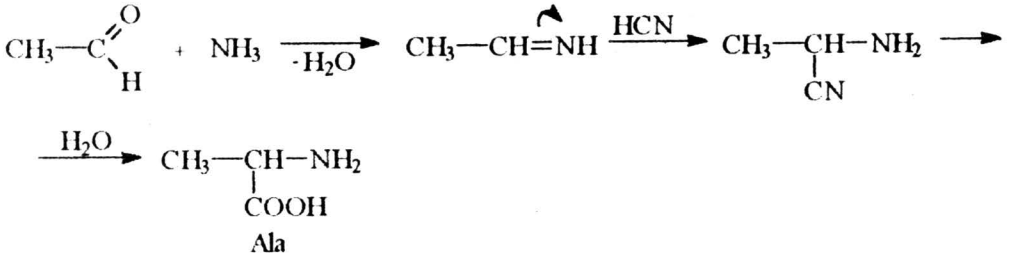
Metoda Gabriel pleacă de la ftalimida potasată și un ester al unui acid α - halogenat:

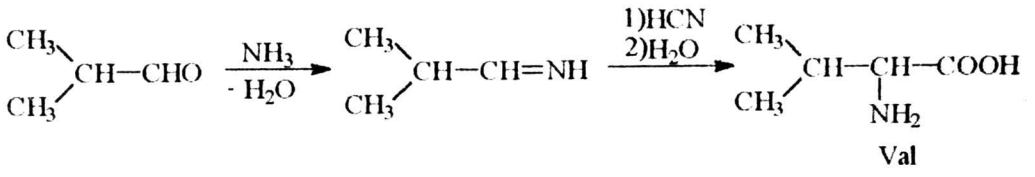


Sinteza Strecker se bazează pe proprietatea aldehidelor de a se condensa cu amoniacul.

Aldehida se alege în funcție de aminoacidul țintă.

Exemple:



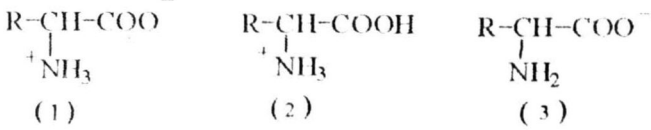


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

16.1.3. Proprietățile α-aminoacizilor

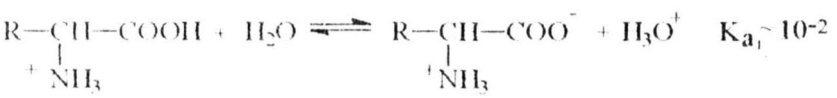
16.1.3.1. Proprietăți fizice

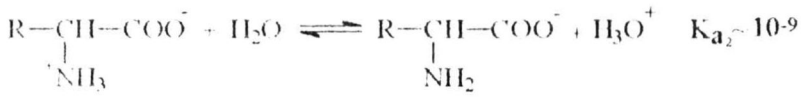
α-Aminoacizii sunt substanțe solide, cu puncte de topire ridicate (la care se descompun), solubile în apă și insolubile în solvenți organici. Datorită naturii celor două grupe funcționale, în stare solidă moleculele lor sunt dipolare (amfioni). În soluție apoasă forma amfionică (1) aflata în exces este în echilibru cu cationul (2) și anionul (3) aminoacidului respectiv:



(1) (2) (3)

Aminoacizii ale căror catene laterale nu sunt ionizabile sunt caracterizați prin două constante de disociere pentru care pK_a sunt de ordinul 2 și respectiv 9:





La tratare cu acizi sau baze pH-ul soluției nu se modifică apreciabil; de aceea, aminoacizii se utilizează ca soluții tampon.

Dacă în soluția apoasă a unui aminoacid se aplică o diferență de potențial între doi electrozi cufundați în soluție, se observă o migrare a speciilor ionizate spre anod sau spre catod în funcție de pH-ul mediului.

Pentru o anumită valoare a pH-ului, caracteristică fiecărui aminoacid și denumită ***punct izoelectric***, migrarea spre electrozi încetează, concentrațiile anionilor și cationilor din soluție fiind egale:

La pH_i predomină amfionul (1).

16.1.3.2. Proprietăți chimice

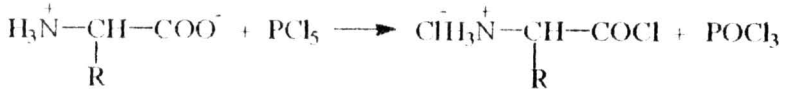
Aminoacizii prezintă majoritatea reacțiilor caracteristice acizilor carboxilici și aminelor primare.

16.1.3.2.1. *Proprietăți datorate grupei COOH*

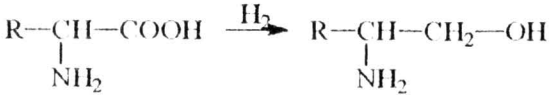
Esterii aminoacizilor sunt relativ instabili și se izolează în general sub formă de săruri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cloruri acide se obţin pe calea generală a tratării cu PCl_5 sau $SOCl_2$, rezultând de asemenea sub formă de clorhidraţi:



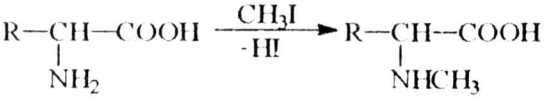
Reducerea grupei COOH cu sodiu şi alcool, $LiAlH_4$ sau cu H_2 în prezenţă de Ni-Raney conduce la aminoalcooli:



16.1.3.2.2. *Reacţiile grupei* NH_2

Principalele reacţii ale acestei grupe sunt:

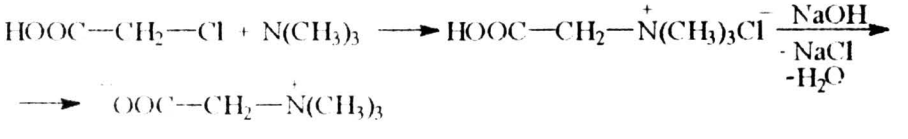
Alchilarea cu CH_3I sau $(CH_3O)_2SO_2$ (dimetilsulfat):



Se pot obţine şi amine secundare, terţiare sau săruri de amoniu (cu exces de CH_3I).

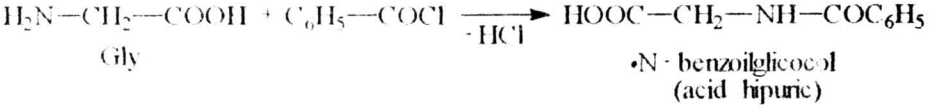
Astfel, în natură, atât în regnul vegetal cât şi în cel animal se găsesc derivaţi cuaternari ai aminoacizilor, complet metilaţi, denumiţi betaine.

Betaina glicocolului (din sfeclă şi muşchii unor nevertebrate) se obţine din acid monocloracetic:



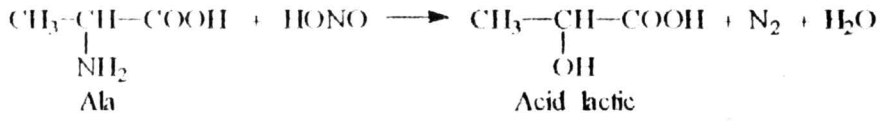
betaina glicocolului

Acilarea aminoacizilor se face cu cloruri acide:



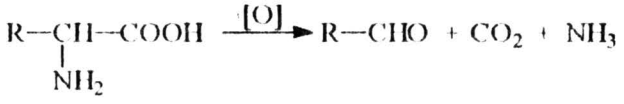
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Desaminarea are loc la tratare cu HNO_2:

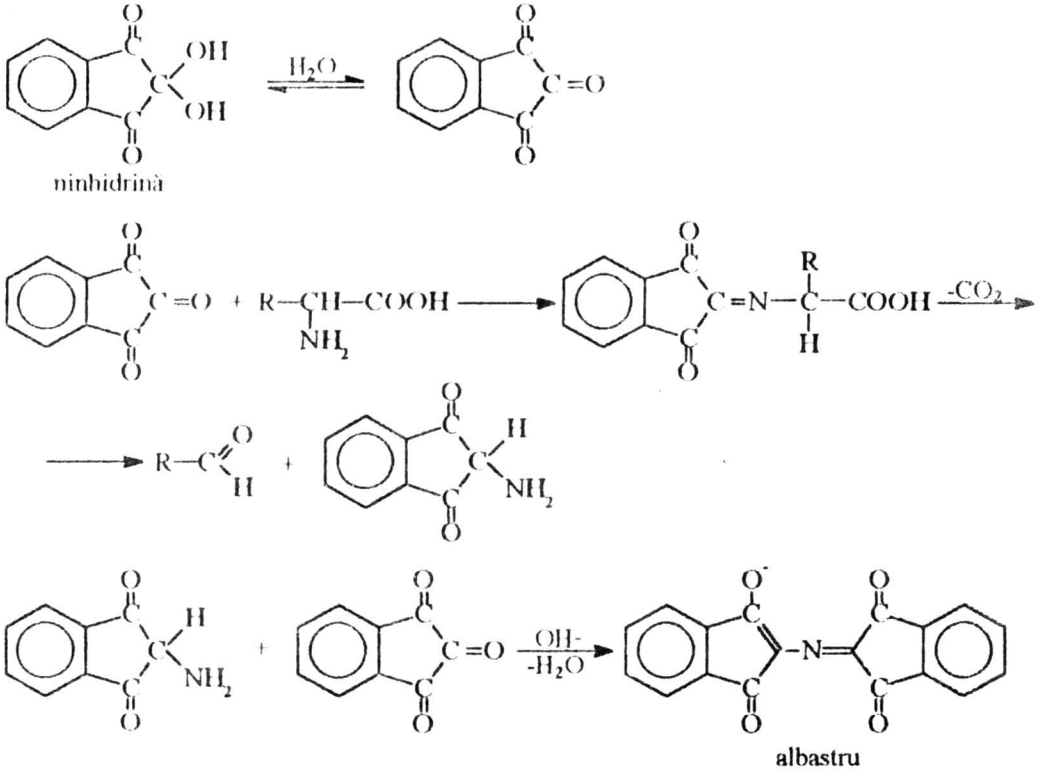


16.1.3.2.3. *Reacţii datorate ambelor grupe funcţionale*

Oxidarea cu oxidanţi blânzi (H_2O_2, persulfaţi,hipocloriţi etc.) este o reacţie degradativă:



Această reacţie generală de oxido-reducere stă la baza identificării α-aminoacizilor primari cu ninhidrina:



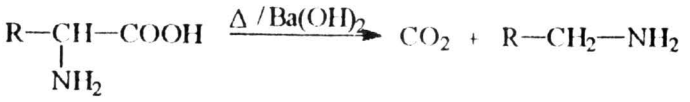
Comportarea la încălzire

Descompunerile termice ale aminoacizilor conduc la produşi de reacţie diferiţi, în funcţie de poziţia relativă a grupelor $-COOH$ şi $-NH_2$.

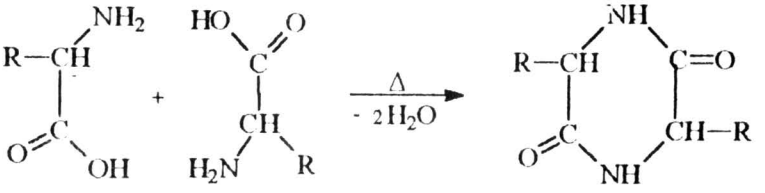
1^0. α-Aminoacizii se pot descompune în două moduri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- la distilare uscată în prezenţa $Ba(OH)_2$:



- la încălzire în prezenţa glicolului are loc o deshidratare intermoleculară:

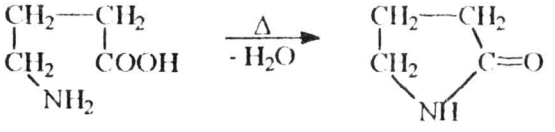


dicetopiperazina

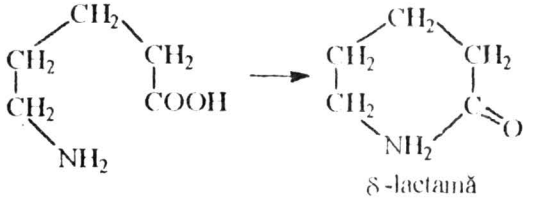
2^0. β-Aminoacizii se desaminează intramolecular:

acid α, β - nesaturat
(acid acrilic)

3^0. γ- şi δ-Aminoacizi conduc la γ- şi, respectiv δ-lactame:



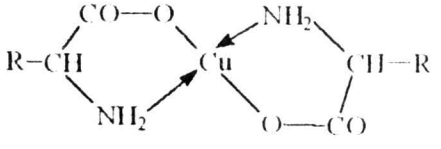
γ -lactamă



δ -lactamă

Formarea combinaţiilor complexe

α-Aminoacizii sunt utilizaţi la identificarea metalelor tranziţionale, cu care formează complecşi de tip donor - acceptor, coloraţi şi insolubili în apă:



16.1.4. Transformări biochimice

În cursul digestiei, proteinele din hrană sunt hidrolizate la aminoacizi naturali (esenţiali şi neesenţiali).

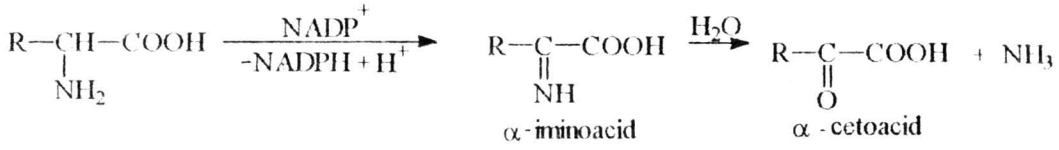
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aminoacizii rezultați sunt utilizați de organism pentru biosinteza proteinelor sale specifice. Aminoacizii în exces sunt dezaminați, iar NH_3 rezultat este eliminat.

Restul hidrocarbonat este transformat de organism în grăsimi sau glucide.

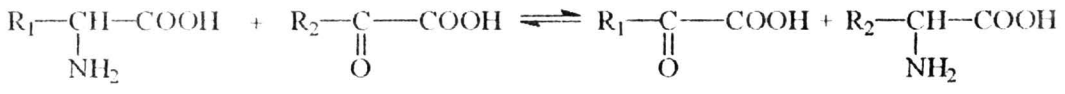
Toate transformările α-aminoacizilor din organismele vii sunt reacții enzimatice multisecvențiale, catalizate de enzimele și coenzimele existente în celule.

- ***Dezaminarea*** are loc sub influența unor enzime specifice (aminoacid-oxidaze) și a coenzimelor corespunzătoare ($NADP^+$ sau NAD – fosfat, forma oxidată):



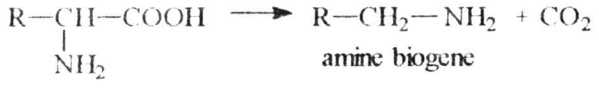
α - iminoacid α - cetoacid

- ***Transaminarea:*** sub influența unor enzime (transaminaze) și a unor coenzime (cotransaminaze), între un α-cetoacid și un α-aminoacid are loc un transfer de funcțiuni. Ecuația de bilanț a acestei reacții multisecvențiale se poate reprezenta astfel:



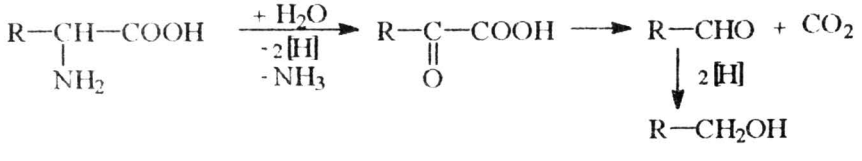
Aceasta reprezintă calea principală pentru biosinteza aminoacizilor în organism, singurii α-cetoacizi prezenți fiind cei care prin transaminare conduc numai la aminoacizii neesențiali. Acești cetoacizi sunt intermediari în metabolismul glucidelor.

- ***Decarboxilarea*** are loc în prezența unor microorganisme prezente în sol, care conțin enzime specifice fiecărui aminoacid (aminoacid decarboxilaze) și coenzima codecarboxilaza:



amine biogene

- ***Dezaminarea și decarboxilarea simultane:*** Asemenea transformări au loc sub influența drojdiei de bere (Saccharomyces cerevisiae); reacția este multisecvențială necesitând un număr mare de enzime și coenzime prezente în celulele de drojdie:



Rezultă alcooli primari cu un atom de carbon mai puțin decât α-aminoacidul.

16.2. Peptide. Proteine

Peptidele sunt compuși polianidici formați prin condensarea a două sau mai multe molecule de α-aminoacizi cu eliminare de apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După masa lor moleculară, exprimată în Da (Daltoni) în care 1 Da = $\frac{1}{12}$ din masa atomului de C^{12}, peptidele se clasifică în:

- polipeptide (cu M < 5.000 Da) şi
- proteine (cu M > 5.000 Da).

Alţi autori consideră că polipeptidele au M < 10.000 Da, iar proteinele au M > 10.000 Da.

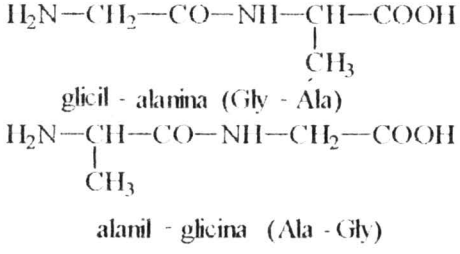
La rândul lor, polipeptidele se pot clasifica în funcţie de numărul resturilor de α-aminoacizi din moleculă în: dipeptide, tripeptide, tetrapeptide etc.

După natura resturilor de aminoacizi, peptidele pot fi:

- simple (constituite din resturi identice) ca:

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COOH$
glicil-glicina (Gly-Gly)

- mixte (formate din aminoacizi diferiţi). Astfel, din glicină şi alanină se pot obţine două dipeptide mixte:

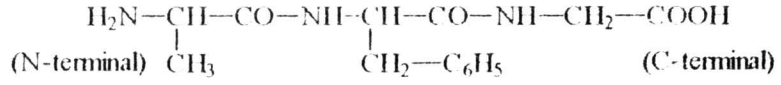


glicil - alanina (Gly - Ala)

alanil - glicina (Ala - Gly)

16.2.1. Nomenclatură

După cum se poate observa şi din exemplele de mai sus, o peptidă se scrie (şi se denumeşte) de la stânga la dreapta, începând cu aminoacidul cu grupa NH_2 terminală (aminoacid N- terminal), numind în ordine următoarele resturi de α-aminoacizi şi sfârşind cu aminoacidul cu grupa COOH terminală (aminoacid C-terminal):



(N-terminal) (C-terminal)

alanil-fenilalanil-glicina (Ala-Phe-Gly)

16.2.2. Determinarea structurii peptidelor (proteinelor)

Structura primară a peptidelor reprezintă natura şi succesiunea (secvenţa) în care sunt legate resturile de α-aminoacizi din lanţul peptidic.

Prima etapă în determinarea structurii primare constă în hidroliza totală a peptidei şi determinarea naturii şi raportului cantitativ dintre α-aminoacizii componenţi.

A doua etapă este determinarea secvenţei α-aminoacizilor în molecula peptidei, inclusiv determinarea aminoacidului N-terminal şi a celui C-terminal.

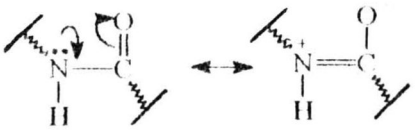
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structura secundară

Structura secundară a peptidelor (proteinelor) reprezintă aranjamentul spațial local al principalelor grupe de atomi din scheletul catenei.

Structura secundară a proteinelor a fost elucidată prin difracție cu raze X.

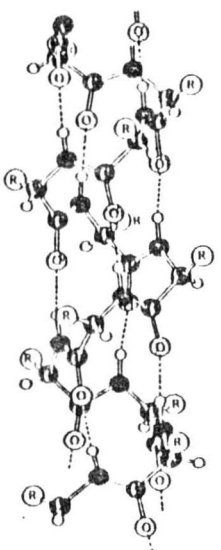
Legătura amidică din catenele peptidice are o structură plană, datorită conjugării p-π:



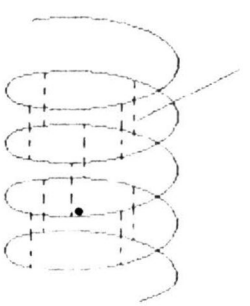
Conjugarea împiedică puternic rotația liberă în jurul acestei legături C-N, favorizând structura secundară.

Fig. nr. 16.1. Elicea α

Structura secundară α (elice α): În figura nr.16.1 este prezentată structura de elice α a proteinelor.



Catena este răsucită sub forma unei elice cu pasul pe dreapta, astfel încât fiecare grupă amidă este legată prin legături de hidrogen cu alte două grupe amidă de pe elice, situate în interior (de o parte și de alta); pentru fiecare spiră a elicei corespund 3, 6 unități de aminoacizi:



legături de hidrogen
între grupele:

$>C=O \quad H-N<$

Cum toți α-aminoacizii naturali au configurația L, toate elicele proteinice cunoscute au pasul pe dreapta. Această structură secundară se întâlnește frecvent la proteinele globulare. Globina (proteina din hemoglobină care transportă oxigenul) are în proporție de 75% structură secundară α. Regiunile elicoidale sunt întrerupte în numeroase puncte unde există resturi de prolină care nu pot participa la formarea elicei, datorită structurii heterociclului.

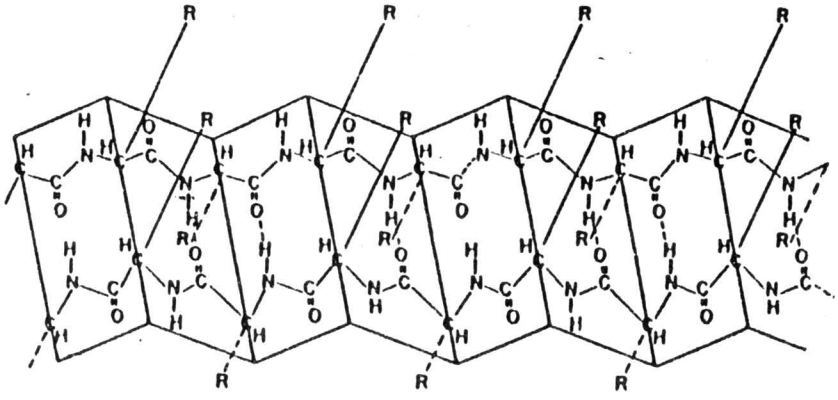
Keratina din păr are de asemenea structură secundară α..

Structura secundară β („în foaie pliată") este de mai mică răspândire, întâlnită la proteinele fibroase din mătasea naturală (fibroina), pene și păr (β-keratina, din firul de păr introdus în apă caldă sau soluții de alcalii și supus întinderii).

În fig.nr.16.2. este reprezentată această structură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig.nr.16.2. Structura secundară β a proteinelor



Din Fig.nr.16.2. se observă că în structura „foaie pliată" catenele sunt antiparalele datorită împiedicării sterice dintre grupele R (resturile laterale ale aminoacizilor).

Structura terţiară

Prin structură terţiară a proteinelor se înţelege aranjamentul în spaţiu al tuturor grupelor de atomi din moleculele acestora.

Structura terţiară a proteinelor reprezintă astfel interacţia dintre diversele părţi ale catenelor acestora, determinate de existenţa lanţurilor laterale ale resturilor de α-aminoacizi. Între acestea pot interveni:

- legături ionice (dintre grupele $\overset{+}{N}H_3$ din Lys sau Orn şi grupele COO^- din Asp şi Glu, ca şi dintre grupele –COOH şi NH_2 terminale (fig.nr. 16.3a);
- legături de hidrogen (fig.nr.16.3b.)
- legături apolare (hidrofobe) sau legături van der Waals (fig.nr.16.3c)
- punţi disulfurice formate prin oxidarea grupelor SH (din Cys-SH) aflate pe două catene paralele (fig.nr.16.3d.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

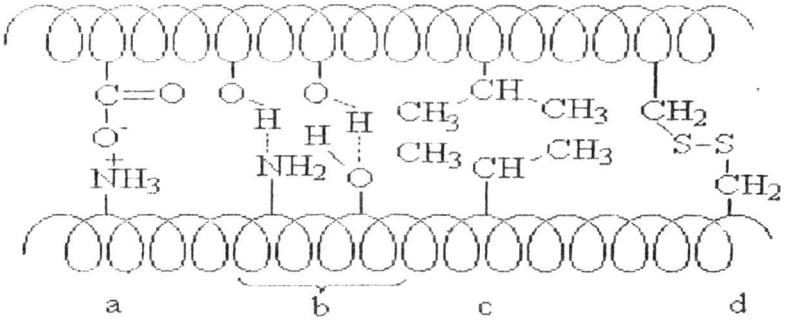


Fig.nr.16.3. Legături din structura terţiară a proteinelor

Punţile disulfurice sunt unicile legături covalente implicate în structurile terţiare, conferind rigiditate structurii;deşi celelalte legături (necovalente) sunt mult mai slabe, numărul lor mare asigură stabilitatea şi forma tridimensională a proteinei. Legăturile din structura terţiară a proteinelor pot apărea în cadrul aceleiaşi catene sau între catene polipeptidice diferite. Astfel, ribonucleaza este formată dintr-o singură catenă polipeptidică, pe când chimotripsina – din trei catene polipeptidice.

Structura terţiară a enzimelor joacă un rol decisiv în activitatea lor catalitică.

Structura cuaternară a proteinelor

Acesta este cel mai înalt nivel de organizare a macromoleculelor proteinelor.

Structura cuaternară reprezintă un sistem complex format din mai multe lanţuri proteice (subunităţi) identice sau nu, legate prin legături de hidrogen sau ionice. Aceste subunităţi pot fi separate în condiţii blânde, care să nu ducă la distrugerea legăturilor covalente ca:diluarea soluţiei proteinice, adăugare de agenţi de denaturare (uree, HCl, etc), legarea cu ioni metalici etc.

Cea mai mică subunitate separată astfel se numeşte monomer sau protomer, care poate fi constituit din una sau mai multe catene polipeptidice.

O structură formată din cel puţin doi monomeri (protomeri) se numeşte oligomeră sau agregat cuaternar.

Există şi molecule proteinice fără structură cuaternară, deoarece ele nu pot fi scindate în subunităţi prin metodele amintite, ca α-chimotripsina.

Proteinele naturale cu structură cuaternară, dacă sunt reproduse pe cale sintetică au tendinţa de a se aglomera în structuri cuaternare similare celor naturale.

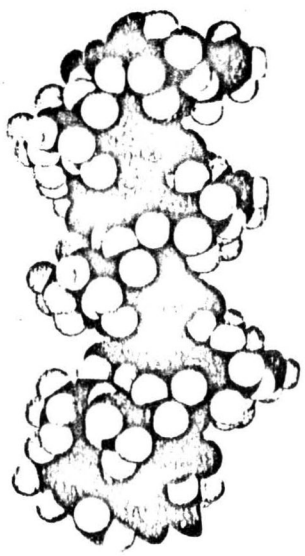
Structura cuaternară a proteinelor din celule este deosebit de importantă pentru că formează o anvelopă protectoare fie în jurul nucleului purtător de informaţie genetică, fie în jurul produsului unei reacţii enzimatice, împiedicându-i difuzia în mediul exterior, în timp ce aşteaptă ciocnirea cu o altă enzimă pentru a-şi continua transformarea printr-o nouă reacţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structura colagenului

Studii cu raze X au arătat că molecula colagenului este formată din trei lanţuri polipeptidice helicoidale uşor răsucite, formând un „triplu helix" (fig.nr.16.4.). Acest triplu helix se numeşte tropocolagen.

Fig.nr.16.4. Structura tropocolagenului



Aceste triple elice sunt organizate sub forma de fibrile asamblate în pachete. Fibrilele sunt asamblate prin legături covalente puternice, ceea ce explică insolubilitatea şi elasticitatea lor. Cu vârsta numărul de legături covalente din fibrile creşte, elasticitatea colagenului scăzând. Aceasta explică faptul că animalele bătrâne au carnea mai tare decât cele tinere. Un număr prea mic de legături covalente din fibrile poate duce la hiperextensibilitatea pielii şi articulaţiilor ca şi la fragilitatea oaselor.

16.2.3. Clasificarea proteinelor

Proteinele naturale se clasifică în trei mari categorii:

- proteine solubile,
- proteine insolubile (fibroase);
- proteide.

Proteine solubile

În această categorie intră proteinele naturale solubile în apă şi (sau) soluţii apoase de electroliţi:

- proteine animale ca: albuminele (solubile în apă şi în soluţii de acizi, baze, săruri); globulinele din sânge (α,β,γ-globulinele , solubile numai în soluţii de electroliţi);
- proteine vegetale ca: globulina din seminţele de oleaginoase, migdale, alune, din leguminoase, cartofi, spanac, tomate; glutationul din grâu;
- proteine fiziologic active (enzimele şi hormonii hipofizari);
- proteinele bazice din nucleoproteide (legate de acizi nucleici).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proteine insolubile (fibroase)

Acestea sunt proteinele din scheletul şi tegumentele exterioare ale animalelor. Nefiind hidrolizate de enzimele proteolitice din aparatul digestiv, nu au valoare alimentară. În schimb, nu au acţiune antigenică, sunt compatibile cu organismul şi servesc ca adaosuri de condiţionare a unor produse fiziologic active (cosmetice, medicamente, coloranţi etc.).

În această categorie intră:

- keratinele din epidermă, păr, pene, unghii, copite etc.;
- fibroina din mătase naturală;
- colagenul din ţesuturile conjunctive, cartilagii, oase, solzi etc.;
- elastina din artere si tendoane; spongina din buretele de mare;
- gorgoina din mărgean etc.

Proteide

Proteidele (proteine conjugate) sunt formate din două părţi distincte:

- o proteină şi
- o grupă prostetică (un rest de compus fără structură proteinică: acid fosforic, glucid, un colorant etc).

Proteidele se clasifică după grupa prostetică în:

Fosfoproteidele (grupă prostetică – acid fosforic). De exemplu:

- caseina din lapte
- vitelinele din ou

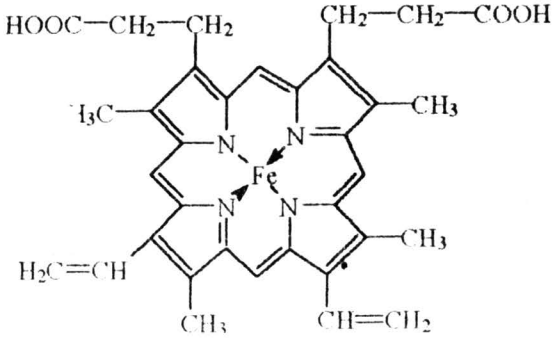
Lipoproteidele (grupe prostetice – lipidele) din serul sanguin, din membranele celulare etc.

Glico- şi mucoproteidele (grupe prostetice – polizaharide, monozaharide, acizi uronici). Glicoproteidele conţin sub 4% polizaharide, iar mucoproteidele peste 4%.

Cromoproteidele şi metaloproteidele sunt pigmenţi respiratori:

-Hemoglobinele (pigmenţi respiratori ai vertebratelor) sunt formate din hem (aceeaşi grupă prostetică pentru toate) şi globine (proteine specifice fiecărui organism).

Hemul, colorantul din sânge, are o structură porfirinică, cu atomul central de fier în stadiul de valenţă +2:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rolul hemoglobinei este de a asigura transportul oxigenului spre țesuturi. Transportul se realizează printr-un complex feros hexacoordinat, în care atomul de fier din unitatea de hem este coordinat cu un atom de azot provenit din proteină (globină) și cu o moleculă de oxigen (Fig.nr.16.6.). Oxigenul este cedat ușor, printr-un schimb cu o moleculă de apă. Monoxidul de carbon acționează ca o otravă, formând carboxihemoglobina, un complex mai stabil decât cel cu oxigenul.

De aceea, mici cantități de monoxid de carbon din aer provoacă amețeli și cefalee, legând ireversibil hemoglobina din fluxul sanguin.

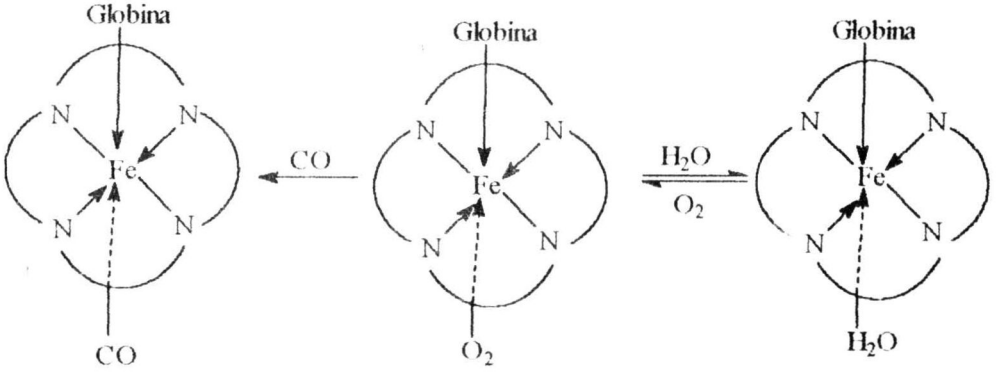


Fig.nr.16.6. Transportul oxigenului prin hemoglobină

Legarea a mai mult de 50% din hemoglobină cu CO produce moartea prin asfixie.

- ***Metaloproteidele*** sunt pigmenții respiratori din sângele moluștelor, melcilor, crabilor, homarilor, scorpionilor etc. Ele se mai numesc și hemocianine. Aceste proteide conțin un metal tranzițional (Cu sau V) legat direct de proteina specifică.

Nucleoproteidele din celulele vii, din bacterii și virusuri, sunt componentele esențiale ale nucleelor, dar apar și în plasma celulară, lapte, fiere etc. Nucleoproteidele compun cromozomii din nuclee și au ca grupe prostetice acizii nucleici (ARN și ADN).

16.2.4. Proprietăți generale ale proteinelor

Deși în general, masele moleculare ale proteinelor pot fi de ordinul milioanelor, numeroase dintre ele au fost izolate, purificate și obținute în stare cristalină, sub formă de substanțe omogene. O caracteristică specifică proteinelor este ușurința cu care acestea se alterează la variații mari de pH , tărie ionică, temperatură ca și sub influența radiațiilor ultraviolete, a solvenților organici, a detergenților etc. Asemenea modificări ale structurii terțiare și cuaternare a proteinelor, poartă denumirea de denaturare. În funcție de natura agenților de denaturare ca și de timpul lor de acțiune, denaturarea poate fi reversibilă sau ireversibilă. Denaturarea ireversibilă anulează rolul biologic al proteinelor.

Ca și aminoacizii, proteinele sunt ioni dipolari amfoteri, care migrează într-un câmp electric exterior și posedă puncte izoelectrice caracteristice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În afară de glicină, ceilalţi α-aminoacizi care compun moleculele peptidelor sunt optic activi, aparţinând familiei sterice L. De aceea este suficient ca în molecula unei peptide să existe cel puţin un rest de α-aminoacid optic activ, pentru ca şi peptida respectivă să prezinte activitate optică.

În peptidele cu catene relativ scurte, activitatea optică a moleculelor este o funcţie aditivă a resturilor de aminoacizi optic activi componenţi.

În cazul proteinelor, activitatea optică este inferioară celei aditive, datorită structurii mai complicate a acestor peptide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

17. GLUCIDE

Glucidele numite zaharuri sau hidraţi de carbon reprezintă o clasă vastă de produşi naturali în special din regnul vegetal. Unii dintre aceşti compuşi au un rol fiziologic deosebit de important pentru toate organismele vii.

În organismele vegetale, glucidele reprezintă aproximativ 80-90% din substanţa uscată şi sunt componentele principale cu rol de substanţe de susţinere, de rezerve energetice, de material de protecţie etc.

Organismele animale conţin cantităţi mici de glucide (aproximativ 2% din greutatea substanţei uscate), dar importante pentru metabolismul acestora.

Glucidele se formează în plantele verzi în procesul fotosintezei prin interacţiunea dioxidului de carbon şi a apei. Energia necesară acestui proces complex, furnizată de lumina solară este transmisă plantei prin intermediul clorofilei. Organismul uman şi animal nu le poate sintetiza ci le procură direct din plante, prin procesul de nutriţie. Glucidele sunt alături de proteine, grăsimi, vitamine, unele săruri minerale, componentele principale ale hranei furnizând energia necesară proceselor vitale, participând la sinteza unor compuşi caracteristici organismelor vii etc.

Glucidele sunt substanţe ternare, formate din carbon, hidrogen şi oxigen. Un număr mic de compuşi din această clasă conţin şi azot (aminoglucidele). În principalii reprezentanţi ai acestei clase proporţia dintre hidrogen şi oxigen este aceeaşi ca în molecula de apă de unde şi denumirea de hidraţi de carbon sau carbohidrati, având formula empirică $C_n(H_2O)_m$. De exemplu, glucoza $C_6(H_2O)_6$, zaharoza $C_{12}(H_2O)_{11}$, celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$. Această denumire prezintă însă o serie de deficienţe deoarece nu toate glucidele pot fi formulate ca hidraţi de carbon ca de exemplu desoxizaharurile (ramnoza $C_6H_{12}O_5$) etc. În schimb sunt substanţe din alte clase a căror formulă poate fi reprezentată ca un hidrat de carbon: acidul acetic $C_2(H_2O)_2$, acidul lactic $C_3(H_2O)_3$ etc.

Denumirea de glucide (în greacă glykys – dulce) nu este riguroasă deoarece sunt compuşi din această clasă care nu au gustul dulce (celuloza, amidonul), în schimb unele substanţe din alte clase sunt dulci ca: glicocolul, tricloracetamida, zaharina (este de 500 de ori mai dulce decât zahărul) etc. O altă denumire dată acestor compuşi este de zaharuri sau zaharide (sakkharom – substanţă dulce) care are aceeaşi explicaţie ca cea de glucide precum şi datorită faptului că unul din reprezentanţii importanţi din această clasă este zaharoza (zahăr).

În literatura de specialitate se foloseşte în mod curent denumirea de glucide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Clasificare

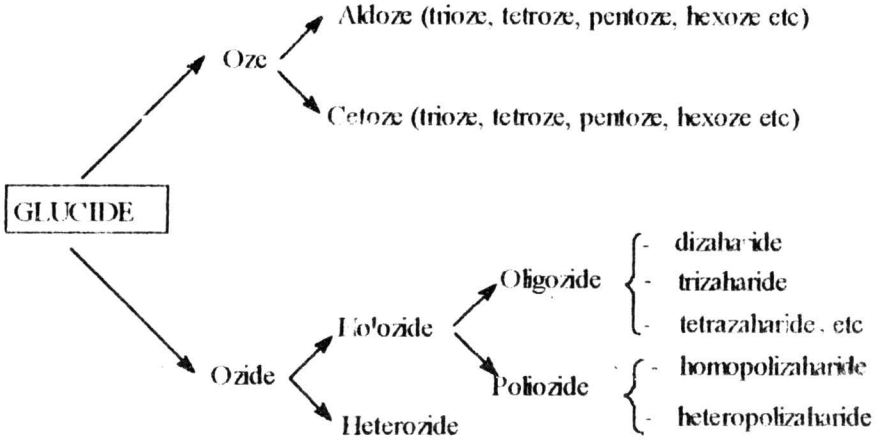
Glucidele se clasifică în funcție de comportarea la hidroliză (acidă sau enzimatică) în oze și oxide conform schemei nr. 17.1.

Ozele (monozaharidele, monoglucidele, glucidele simple) sunt componente unitare care nu hidrolizează și se subdivid după natura grupei carbonil din moleculă în aldoze (conțin o grupă aldehidică) și cetoze (au o grupă cetonică). Aldozele și cetozele se împart după numărul de atomi de carbon din moleculă în trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.

Oxidele (glucidele compuse) se subdivid în holozide (hologlucide) și heterozide (heteroglucide).

Holozidele (în greacă holos – același) prin hidroliză acidă formează monozaharide, în timp ce heterozidele (în greacă heteros – diferit) se desfac în monozaharide și componente neglucidice numite agliconi (de regulă compuși hidroxilici sau baze cu azot).

Schema nr. 17.1



În funcție de numărul de unități de monozaharidă din moleculă, holozidele se împart în oligozide (oligozaharide, oligoglucide sau oligoholozide) care conțin 2-10 unități de monozaharidă (în greacă oligos – câteva, puțin) și poliozide (polizaharide, poliglucide sau poliholozide) alcătuite dintr-un număr mare de unități de monozaharidă având o structură macromoleculară. După numărul unităților de monozaharidă, oligozidele se clasifică la rândul lor în dizaharide, trizaharide, tetrazaharide etc.

Poliozidele se împart după natura compușilor rezultați la hidroliza acidă în homopolizaharide (formate din resturi identice de monozaharidă) și heteropolizaharide (constituite din resturi diferite de monozaharidă și/sau derivați ai acestora).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

17.1. Monozaharide

Monozaharidele (monoze) sunt polihidroxialdehide (aldoze) sau polihidroxicetone (cetoze) având grupa carbonil în parte modificată sub formă de semiacetal intern.

Monozele pot fi considerate ca produşi de oxidare ai poliolilor alifatici simpli (glicerină, tetritoli, pentitoli, hexitoli etc) în care o grupă hidroxil de la un atom de carbon primar sau secundar este oxidată la aldehidă, respectiv cetonă.

În natură se găsesc mai ales pentoze şi hexoze (libere sau combinate). Triozele, tetrozele şi unele heptoze nu se găsesc libere în natură, ci apar ca intermediari în unele procese biochimice.

Denumirea monozaharidelor provine de la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă (tetra, penta, hexa etc) la care terminaţia este înlocuită cu sufixul ază. Grupa carbonil aldehidică sau cetonică din moleculă se indică prin prefixul aldo, respectiv ceto. Această terminologie precizează doar tipul monozaharidei ca de exemplu, aldohexoză, cetohexoză, dar nu şi numele său individual. Denumirile empirice ale principalelor aldoze sunt date în schema nr. 17.2.

17.1.1. Structură

Monozaharidele cu foarte puţine excepţii, prezintă o catenă neramificată.În cele ce urmează se fac referiri la hexoze fiind cele mai răspândite în natură şi care reflectă proprietăţile specifice monozelor.

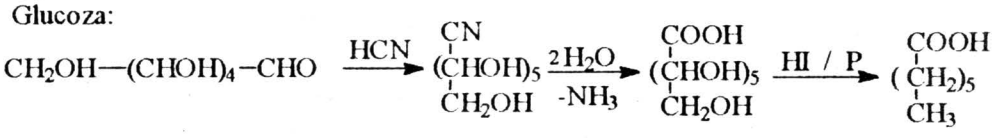
Hexozele au formula brută $C_6H_{12}O_6$. Cea mai importantă aldohexoză este glucoza, iar dintre cetohexoze – fructoza.

Structura neramificată a hexozelor este dovedită prin reducere cu acid iodhidric în prezenţă de fosfor. De exemplu, glucoza, în asemenea condiţii, se transformă în n-hexan.

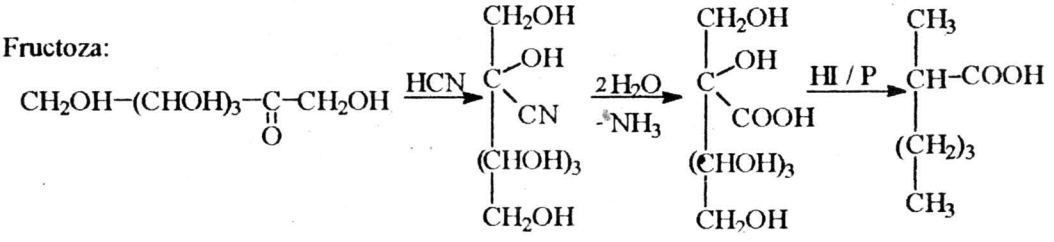
Prin esterificare şi eterificare s-au identificat grupele hidroxil, iar cu hidroxilamină, fenilhidrazină s-a pus în evidenţă prezenţa grupei carbonil. Din analiza funcţională cantitativă s-a stabilit că hexozele conţin în moleculă o grupă carbonil şi cinci grupe hidroxil.

Poziţia grupei carbonil din molecula monozaharidelor s-a pus în evidenţă prin reacţia de formare a cianhidrinelor urmată de hidroliza şi reducerea produşilor obţinuţi cu acid iodhidric. În condiţiile menţionate, glucoza şi fructoza se transformă în acidul n-heptanoic, respectiv acidul 2-metilhexanoic.

Glucoza:



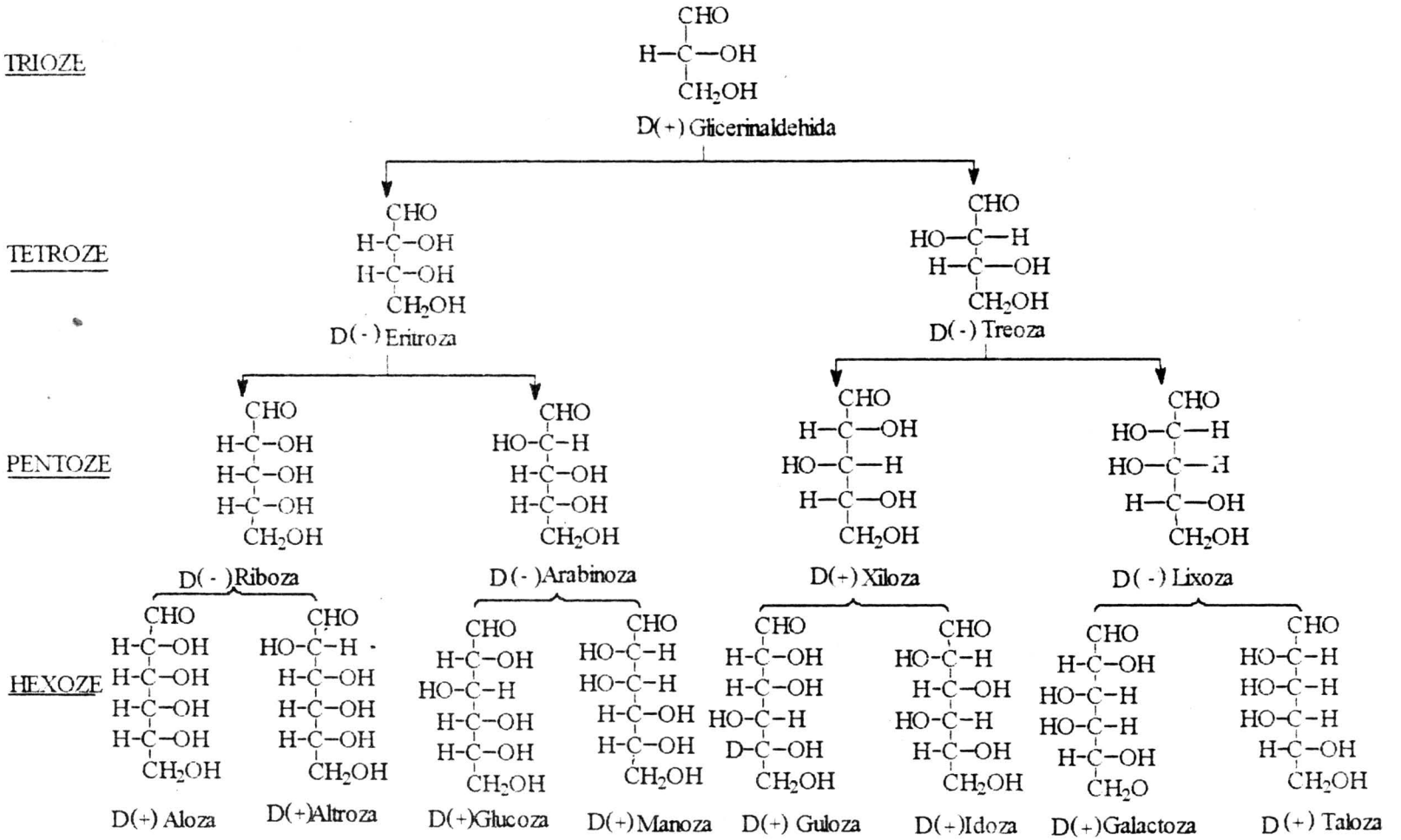
Fructoza:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema nr. 17.2

ALDOZE DIN SERIA D

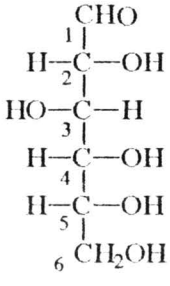


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

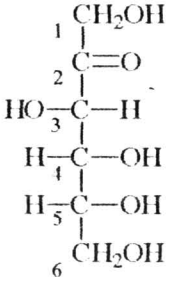
Deci, glucoza este o pentahidroxialdehidă, iar fructoza o pentahidroxicetonă având grupa carbonil la atomul de carbon din poziția 2.

17.1.1.1. Structură aciclică (liniară sau carbonilică)

Glucoza (1) și fructoza (2) pot fi redate cu ajutorul formulei acicline, formula de proiecție Fischer:



(1)



(2)

Numerotarea în moleculă începe pentru aldoze de la grupa carbonil, iar pentru cetoze de la capătul cel mai apropiat al catenei de grupa cetonică.

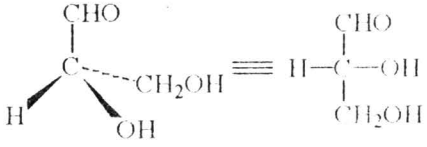
În formulele acicline ale hexozelor fiecare grupă –CHOH conține un atom de carbon chiral. Cetozele conțin un atom de carbon chiral mai puțin decât aldozele cu același număr de atomi de carbon în moleculă.

Numărul de stereoizomeri în cazul aldohexozelor și cetohexozelor (calculat cu ajutorul formulei 2^n unde n reprezintă numărul de atomi chirali din moleculă) este de 16 (8 perechi de antipozi optici), respectiv 8 (4 perechi de antipozi optici).

Fiecare izomer optic se află în relație de enantiomerie cu antipodul său optic și în relație de diastereoizomerie cu ceilalți.

În chimia glucidelor prin tradiție, notarea configurațiilor stereoizomerilor se face comparativ cu glicerinaldehida notată cu litera D sau L.

Glicerinaldehida cu grupa OH de la C_2 figurată la dreapta în formula de proiecție plană Fischer se notează cu D, iar cea cu grupa hidroxil de la C_2 aflată la stânga se notează cu L.



D (+) - gliceraldehida

$[\alpha]_D^{20} = +8.7^o$

L (-) - gliceraldehida

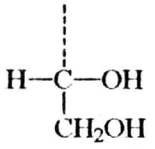
$[\alpha]_D^{20} = -8.7^o$

Prin urmare, s-a convenit să se noteze cu D toți stereoizomerii monozelor care au grupa OH de la atomul de carbon chiral cel mai depărtat de grupa carbonil de aceeași parte cu grupa hidroxil de la atomul

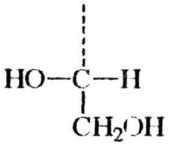
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de carbon primar, deci aceeaşi configuraţie ca şi aldehida D-glicerică. În seria L sunt monozaharidele care au grupa OH de la ultimul atom chiral de partea opusă cu grupa OH de la carbonul primar, deci asemănător cu configuraţia aldehidei L-glicerice.

În general, configuraţia seriei D şi L a unei monozaharide la penultimul atom de carbon din moleculă (atomul chiral cel mai îndepărtat de grupa carbonil) va fi:



Seria D



Seria L

Fiecare monozaharidă din seria D are corespondentul său în seria L în raport de obiect – imagine în oglindă.

Apartenenţa unei monoze la seria D sau L nu este legată de sensul rotirii planului luminii polarizate. Astfel, conform schemei nr. 17.2 se constată că aldozele din seria D pot fi dextrogire (+) sau levogire (-).

În glucoză, izomerul dextrogir (+) face parte din seria D, iar cel levogir (-) din seria L. La fructoză izomerul levogir (-) face parte din seria D, iar cel dextrogir (+) din seria L.

În organismele vii, majoritatea monozelor aparţin seriei D. În general, monozele din seria D sunt sintetizate de plante şi metabolizate de animale.

O notare a monozaharidelor care ţine seama de configuraţia fiecărui atom asimetric din moleculă este redată conform convenţiei Cahn-Ingold-Prelog prin simbolurile R (rectus–drept) şi S (sinister–stâng).

Aplicând această convenţie în cazul D(+)-glucozei se poate indica configuraţia celor patru centre de chiralitate: 2(R), 3(S), 4(R), 5(R), -6-pentahidroxihexanal.

17.1.1.2. Structură ciclică (semiacetalică)

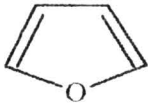
Formulele aciclice ale monozaharidelor nu redau forma reală a moleculelor, nu pot explica unele proprietăţi fizico-chimice ale acestor compuşi. Reacţiile caracteristice grupei carbonil ca de exemplu adiţia bisulfitului de sodiu şi reacţia de culoare cu reactivul Schiff a aldehidelor nu au loc în cazul monozaharidelor. De asemenea în molecula monozaharidelor se constată prezenţa unei grupe hidroxil cu reactivitate mai mare comparativ cu celelalte grupe OH. Această comportare a dus la concluzia că, grupa carbonil din molecula monozaharidelor nu se află în stare liberă ci sub formă de semiacetal ciclic.

Datorită unghiului de 109°28' între valenţele atomilor de carbon hibridizaţi sp^3 cât şi rotaţiei libere în jurul legăturii σ, catena moleculei de monozaharidă permite o apropiere a grupei carbonil de una

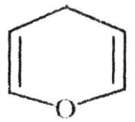
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din grupele hidroxil din poziția γ sau δ favorizând formarea semiacetalului ciclic printr-o reacție de adiție intramoleculară.

Formulele ciclice semiacetalice (formule de proiecție Fischer-Tollens) au fost numite furanozice sau piranozice prin analogie cu heterociclurile cu oxigen în moleculă și anume cu furanul (3) respectiv piranul (4):

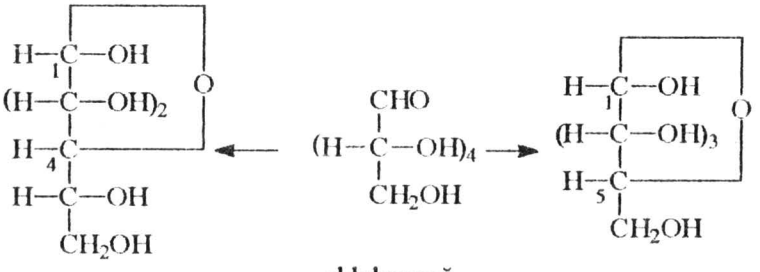


(3)



(4)

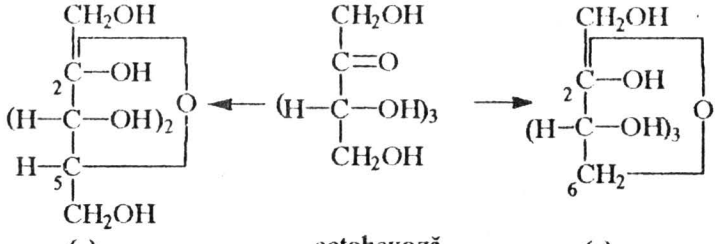
La aldohexoze, ciclul lactolic se poate închide între atomii C_1 și C_4 sau C_1 și C_5 rezultând forma furanozică (5), respectiv piranozică (6):



aldohexoză

(5) (6)

În cazul cetohexozelor, forma furanozică (7) sau piranozică (8) rezultă prin închiderea ciclului lactolic între atomii C_2 și C_5, respectiv C_2 și C_6:



(7) cetohexoză (8)

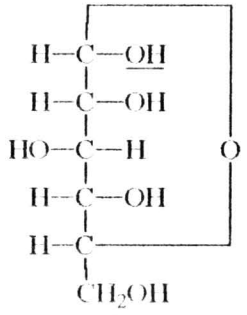
La formulele ciclice semiacetalice în locul grupei carbonil apare o nouă grupă hidroxil numită hidroxilul glicozidic (semiacetalic) care este mai reactivă decât celelalte grupe hidroxil din moleculă.

La formularea ciclică semiacetalică a monozaharidelor, atomul de carbon al grupei carbonil se transformă într-un atom de carbon chiral astfel că numărul izomerilor optici se dublează explicându-se în acest mod numărul mai mare de izomeri optici ai monozaharidelor față de cel calculat din formulele liniare.

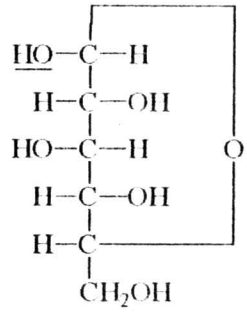
Formele izomere ale monozaharidelor care diferă doar prin configurația atomului de carbon carbonilic se numesc anomeri, iar atomul de carbon, carbonul anomeric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D-Glucopiranoza poate exista deci sub două forme stereoizomere notate cu α şi β. Anomerul α se reprezintă cu hidroxilul semiacetalic de aceeaşi parte cu grupa hidroxil de la penultimul atom de carbon, iar anomerul β de parte opusă. De exemplu, în formulele ciclice semiacetalice ale D(+)-glucozei, anomerul α are hidroxilul glucozidic la dreapta lanţului de atomi de carbon, iar anomerul β la stânga.



α - D - glucopiranoza

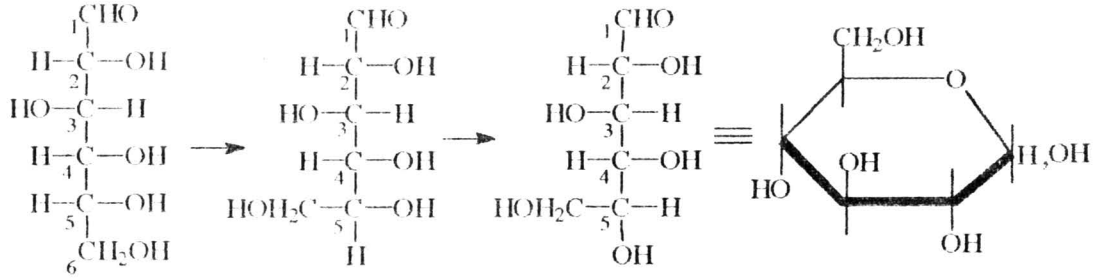


β - D - glucopiranoza

O prezentare mai bună a structurii ciclice a monozaharidelor a fost dată de Haworth prin formulele perspectivice. În aceste formule, ciclul piranozic sau furanozic este imaginat perpendicular pe planul hârtiei, iar atomul de oxigen în spatele acestui plan (la ciclul piranozic oxigenul se găseşte în spate – partea dreaptă). Partea vizibilă a ciclului are legăturile trasate cu linii groase (uneori pentru simplificarea scrierii se renunţă la îngroşarea liniilor din ciclu).

În mod convenţional, substituenţii care în formulele de proiecţie Fischer apar în dreapta lanţului de atomi de carbon se scriu în cele perspectivice sub planul ciclului, iar cei din stânga deasupra acestui plan.

La stabilirea poziţiei grupei CH_2OH terminală în formula perspectivică se procedează astfel: se porneşte de la formula de proiecţie Fischer, unde se fac două interschimbări între substituenţii de la atomul de carbon asimetric cel mai îndepărtat de grupa carbonil fără să se modifice configuraţia (această operaţie este echivalentă cu permutarea circulară a trei substituenţi la un centru chiral fără a se schimba configuratia sa):



La monozaharidele din seria D, grupa CH_2OH se află în formulele perspectivice deasupra planului, iar cea din seria L sub plan.

Anomerul α al D-monozelor se găseşte sub plan, iar anomerul β deasupra planului. Formulele ciclice de prezentare a monozaharidelor nu redau imaginea reală a edificiului molecular.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprezentarea plană a ciclurilor furanozice conform formulelor perspectivice este aproximativ corectă. Studiile cu raze X efectuate pe monozaharidele furanozice indică conformaţia „plic" cu patru atomi coplanari incluzând şi atomul de oxigen aproape coplanar şi un atom de carbon în afara planului cu 0,5-0,6 Å sau conformaţia „twist" (torsionată) cu trei atomi adiacenţi coplanari, ceilalţi doi atomi fiind unul deasupra şi altul dedesubtul planului. La temperatura camerei interconversia conformerilor este foarte rapidă. În stare cristalină monozaharidele furanozice prezintă conformaţia plic.

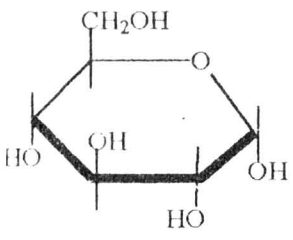
În cazul formelor piranozice, studiul cu raze X indică conformaţia stabilă „scaun" (favorizată din punct de vedere energetic) asemănătoare ciclohexanului. Faţă de inelul ciclohexanic, ciclul piranozic prezintă unele mici diferenţe (legătura C-O este mai scurtă decât legătura C-C, iar unghiul C-O-C este mai mare [111°] decât unghiul C-C-C din ciclohexan [109°]). Electronii liberi ai oxigenului ocupă în spaţiu locul atomilor de hidrogen din ciclohexan.

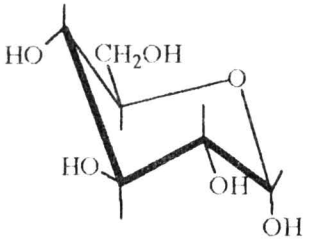
Celelalte probleme cu privire la stabilitatea şi reactivitatea acestor inele se pun în acelaşi mod ca pentru ciclohexan.

Conformaţiile „baie" sau „baie torsionată" nu pot fi luate în consideraţie datorită instabilităţii lor.

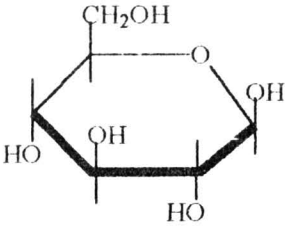
Dintre conformaţiile teoretice posibile mai stabile sunt formele scaun în care toţi substituenţii voluminoşi ocupă poziţii ecuatoriale.

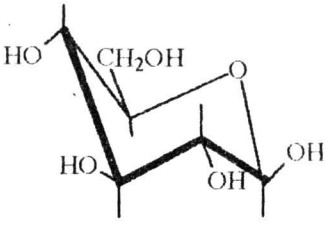
Analiza cristalografică cu raze X a arătat că în anomerul α al D(+)-glucopiranozei, patru substituenţi se află în poziţie ecuatorială, iar hidroxilul semiacetalic în poziţie axială, în timp ce la anomerul β toţi substituenţii sunt ecuatoriali.





α - D- glucopiranoza





β - D- glucopiranoza

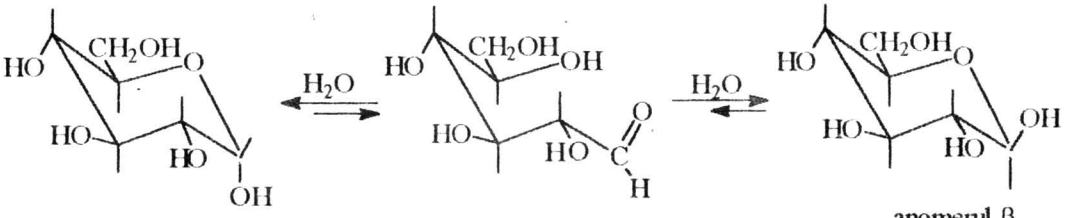
De obicei sunt mai stabili conformerii cu maximul de substituenţi orientaţi ecuatorial. Deci, anomerul β al D-glucopiranozei este mai stabil decât anomerul α.. Confirmarea acestei stabilităţi rezultă din faptul că soluţia de D(+)-glucoză conţine la echilibru 64% anomer β şi 36% anomer α..

În soluţie, anomerii se transformă uşor unul în celălalt. De exemplu, la solvirea în apă a anomerului α. (obţinut prin cristalizare din apă) se constată că rotaţia specifică $[\alpha.]_D = +112^\circ$ scade în timp până la valoarea constantă de $[\alpha.]_D = +52,7^\circ$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se dizolvă în apă anomerul β (obținut prin cristalizare din piridină sau acid acetic) se observă că rotația specifică $[\alpha]_D = +18,7^o$ crește și se stabilizează la $[\alpha]_D = +52,7^o$. Soluția cu rotația specifică $[\alpha]_D = +52,7^o$ conține ambii anomeri în echilibru (36% anomer α și 64% anomer β).

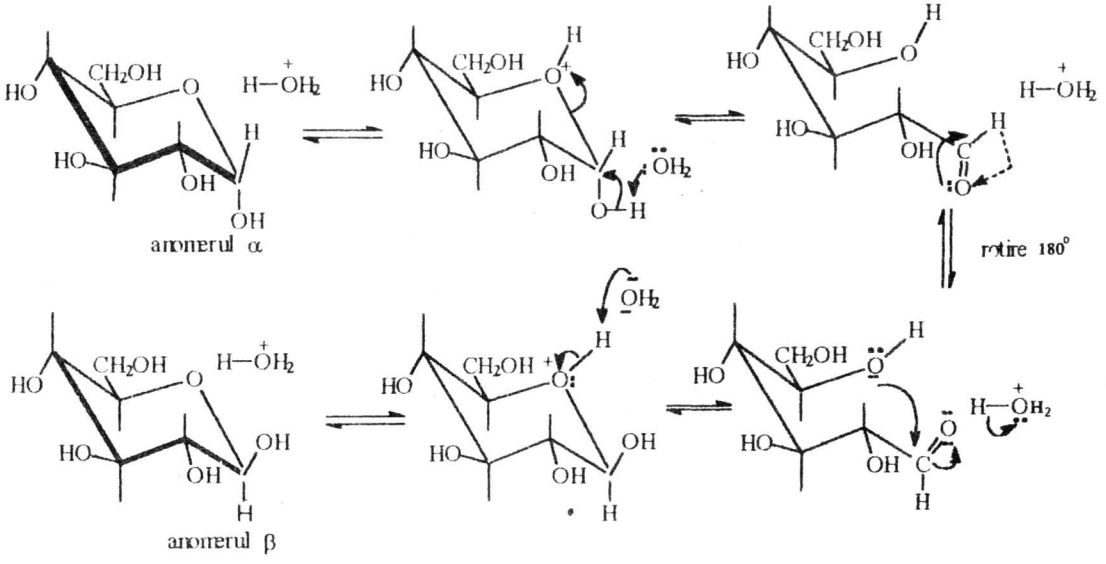
Fenomenul care constă în modificarea în timp a puterii rotatorii a soluției unei monozaharide se numește mutarotație. Acest fenomen se datorează transformării reciproce a unui anomer în celălalt până la stabilirea unui echilibru. Interconversia reversibilă a anomerilor în soluție are loc prin intermediul formei carbonilice (aciclice).



În prezență de acizi sau baze, fenomenul mutarotației are loc instantaneu. În absența catalizatorilor mutarotația are loc lent (monozaharidele sunt acizi foarte slabi, de exemplu D-glucoza are $K_a = 6,6 \cdot 10^{-13}$). În dizolvanții în care acizii slabi nu sunt ionizați (de exemplu în acetonă) fenomenul mutarotației nu are loc.

Atât în cataliză acidă cât și în cea bazică rezultă forma carbonilică a monozaharidei respective care se transformă rapid fie în forma ciclică a celuilalt anomer, fie în anomerul inițial.

De exemplu, în cataliză acidă mecanismul de transformare a unui anomer în celălalt este următorul:

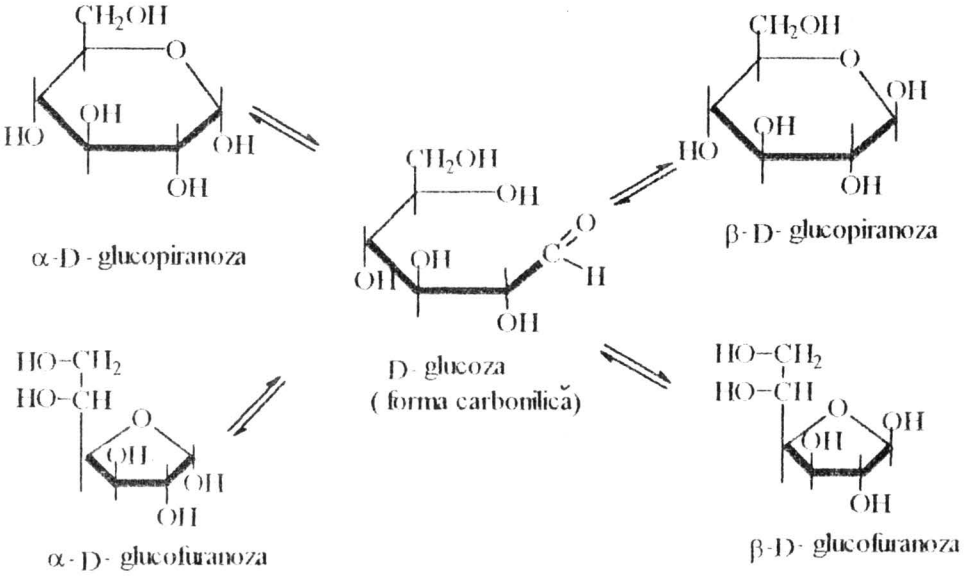


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mutarotația se datorește deci izomerizării α ⇄ β cunoscută sub numele de anomerizare și are loc la dizolvarea monozaharidelor și a derivaților lor care au hidroxilul semiacetalic liber.

Faptele experimentale dovedesc existența în soluțiile monozaharidelor a formei carbonilice în echilibru cu formele ciclice piranozice - predominante - și furanozice (tautomeria oxo-ciclică).Forma carbonilică este prezentă în soluție scurt timp, ca intermediar al interconversiei formelor α și β.

În soluție, D-glucoza prezintă următoarele forme care se găsesc în echilibru:



În prezența unui reactiv caracteristic pentru una din formele monozaharidelor, echilibrul se deplasează către acel izomer chiar dacă în amestec forma respectivă este conținută doar în proporție mică. Echilibrul se restabilește mereu pe măsură ce se consumă această formă, astfel încât întreaga cantitate de substanță se comportă ca și cum în mediul de reacție nu ar exista decât această formă.

În stare cristalină monozaharidele sunt stabile în formele piranozice.

17.1.2. Proprietăți fizice

Monozaharidele sunt substanțe cristaline, incolore, solubile în apă, greu solubile în alcool etilic și insolubile în eter, cloroform.. Marea majoritate a monozaharidelor au gust dulce, unele sunt insipide sau chiar au gust slab amărui. Cea mai dulce monozaharidă este fructoza, după care urmează glucoza, galactoza, manoza etc.

O proprietate caracteristică a monozaharidelor este activitatea optică.

17.1.3. Proprietăți chimice

Principalele proprietăți chimice ale monozaharidelor pot fi grupate în reacții determinate de prezența grupei carbonil, a grupelor hidroxil și cele care au loc cu participarea ambelor tipuri de grupe funcționale din moleculă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

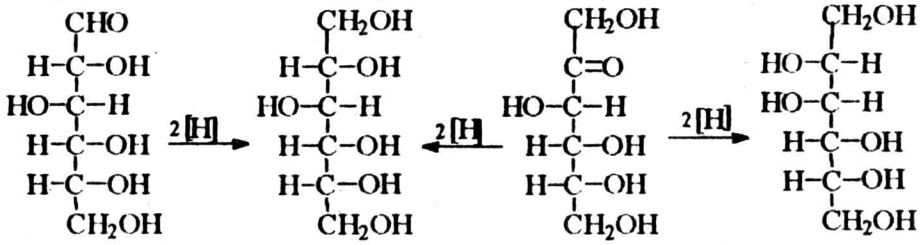
La prezentarea reacţiilor chimice se utilizează aceea formă a monozaharidei ce participă efectiv la reacţie chiar dacă izomerul respectiv se găseşte în cantitate mică în amestecul în echilibru.

17.1.3.1. Reacţii determinate de prezenţa grupei carbonil

Reacţii de reducere

Monozaharidele se reduc cu amalgam de sodiu, borohidrură de sodiu sau hidrogen molecular în condiţii catalitice, la alcoolii polihidroxilici corespunzători (de exemplu din tetroze se obţin tetritoli, din hexoze hexitoli etc).

La reducerea D-glucozei se formează D-sorbitolul, iar D-fructoza se transformă în doi polioli diastereoizomeri şi anume: D-sorbitolul (9) şi D-manitolul (10).

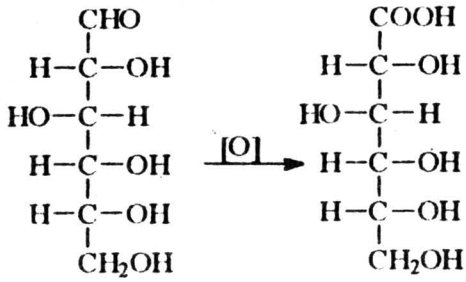


(9) (10)

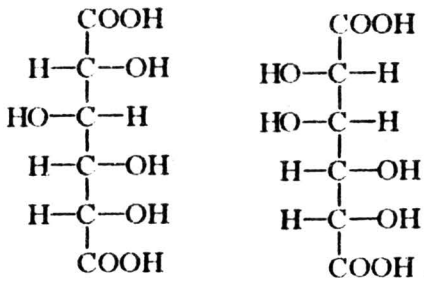
Reacţii de oxidare

Aldozele se transformă în prezenţă de oxidanţi slabi (apă de clor, apă de brom) în acizi aldonici (onici), iar cetozele rămân netransformate.

D-Glucoza, în condiţiile indicate mai sus, se oxidează la acidul D-gluconic:



Sarea de calciu a acidului D-gluconic (gluconatul de calciu) se utilizează în terapeutică ca agent calcifiant. În prezenţa unor oxidanţi mai energici ca de exemplu acidul azotic concentrat, aldozele se oxidează la grupa carbonil cât şi la grupa hidroxil de la atomul de carbon primar rezultând acizii zaharici. În aceste condiţii, D-glucoza şi D-manoza formează acidul D-glucozaharic (acidul D-zaharic), (11) respectiv D-manozaharic (12).

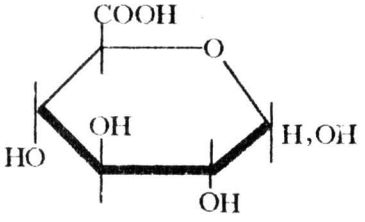


(11) (12)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În condiţiile oxidării energice, cetozele formează un amestec de acizi ca urmare a ruperii lanţului de atomi de carbon din moleculă.

În cazul în care grupa aldehidică este blocată, oxidarea are loc la grupa hidroxil de la atomul de carbon primar, rezultând acizii uronici, de exemplu, acidul D-glucuronic.



În organismul uman şi animal, acidul glucuronic prezintă importanţă fiziologică având rol de detoxifiere.

Acidul galacturonic este componenta de bază a unei polizaharide de schelet aflată în pereţii celulari ai plantelor.

Monozaharidele datorită tendinţei lor de a se oxida uşor, au proprietăţi reducătoare ce pot fi puse în evidenţă cu reactivii Tollens, Fehling şi Bene lict.

La reacţia monozaharidelor cu reactivul Fehling (preparat din sulfat de cupru, tartrat de sodiu şi potasiu şi hidroxid de sodiu) sau reactivul Benedict (conţinând citrat în loc de tartrat) se formează oxidul cupros (precipitat roşu), iar cu reactivul Tol ens (soluţie amoniacală de azotat de argint în mediu alcalin $[Ag(NH_3)_2]^+OH^-$) se precipită argintul metalic (oglinda de argint). Reactivii fiind alcalini determină pe lângă oxidarea monozelor şi izomerizarea sau chiar scindarea catenei moleculei. Cetozele (de exemplu fructoza) reduc aceşti reactivi deoarece în mediu alcalin sunt în echilibru cu aldozele diastereoizomere (prin intermediul unui endiol tautomer) (vezi cap.17.1.3.3.). Aceşti reactivi se folosesc, deci, la punerea în evidenţă a glucidelor reducătoare (ce conţin hidroxilul semiacetalic liber).

O transformare importantă a monozaharidelor este oxidarea cu acidul periodic (reacţia Malaprade). Oxidantul scindează legăturile dintre grupele –CHOH vecine cu formare de acid formic, iar grupele $-CH_2OH$ (de asemenea vecine cu grupe –CHOH) se transformă în formaldehidă. La oxidarea aldohexozelor cu acidul periodic se obţin cinci molecule de acid formic şi o moleculă de aldehidă formică:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO \xrightarrow[-5\ HIO_3]{5\ HIO_4} 5HCOOH + CH_2O$$

Reacţia de oxidare cu acidul periodic este importantă în determinările de structură ale glucidelor.

Reacţii de adiţie şi de condensare

Principalele reacţii de adiţie şi de condensare ale monozaharidelor datorate prezenţei grupei carbonil din moleculă sunt date în schema nr.17.3 şi sunt exemplificate pentru aldohexoze.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Monozaharidele reacționează cu acidul cianhidric, nitrometanul formând polihidroxinitrili (cianhidroli) respectiv nitropolioli.

În ambele reacții se formează un nou centru chiral, deci se obțin câte doi compuși diastereoizomeri.

Polihidroxinitrilii nu sunt substanțe toxice. Pe această proprietate se bazează utilizarea glucozei ca antidot la intoxicațiile cu cantități mici de cianuri.Reacția de adiție a acidului cianhidric duce la obținerea unor compuși cu un atom de carbon în plus față de monoza inițială. Această reacție stă la baza sintezei Kiliani-Fischer – metodă de obținere a aldozelor prin lungirea catenei. Metoda implică hidroliza polihidroxinitrililor la acizii respectivi, lactonizarea lor și reducerea lactonelor cu amalgam de sodiu.

În prezență de hidroxilamină, monozaharidele formează oxime – substanțe cristaline utilizate la izolarea și caracterizarea monozelor. La tratarea monozaharidelor cu fenilhidrazină în cantități echimoleculare, la rece, se formează fenilhidrazonele respective.

În soluție, fenilhidrazonele ca și oximele există în trei forme izomere: o structură aciclică și două ciclice (anomerii α și β).

Fenilhidrazonele aldozelor spre deosebire de compușii similari ai cetozelor, reacționează cu sărurile de diazoniu, la rece, formând difenilformazani, substanțe cristaline de culoare roșie.

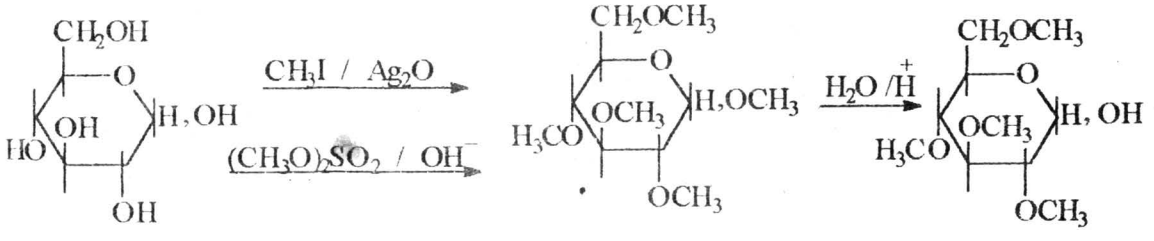
17.1.3.2. Reacții ale grupelor hidroxil

În molecula monozaharidelor, grupele hidroxil se diferențiază prin reactivitatea lor în următoarea ordine descrescătoare: OH semiacetalic, OH de la carbonul primar și OH de la atomii de carbon secundari.

Hidroxilul semiacetalic mult mai reactiv decât grupele OH alcoolice din moleculă, reacționează cu alcoolii inferiori în mediu acid sau cu amine rezultând heterozidele (glicozide, glicozizi) corespunzătoare conform schemei nr.17.3.

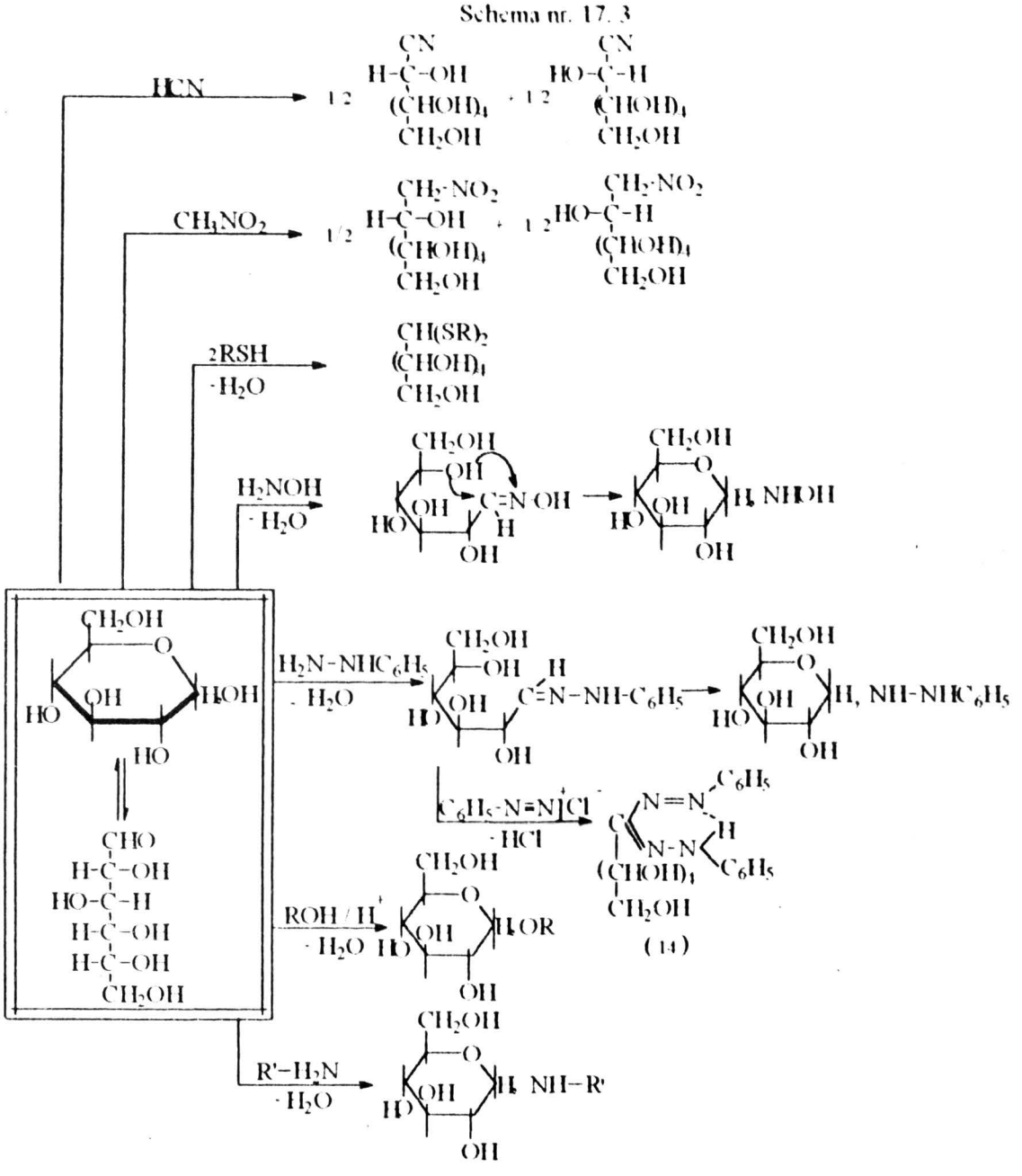
Caracteristic pentru toate grupele hidroxil din moleculă sunt reacțiile de eterificare și esterificare.

Monozaharidele la tratare cu agenți de alchilare ca iodura de metil în prezență de oxid de argint sau cu sulfatul de metil în mediu de hidroxid de sodiu, se eterifică la toate grupele hidroxil din moleculă. De exemplu, D-glucoza se transformă în condițiile menționate în pentametilderivatul corespunzător. În schimb, la hidroliză acidă blândă (cu HCl 1-2%) se reface doar grupa OH glicozidică, mai reactivă.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema nr. 17. 3

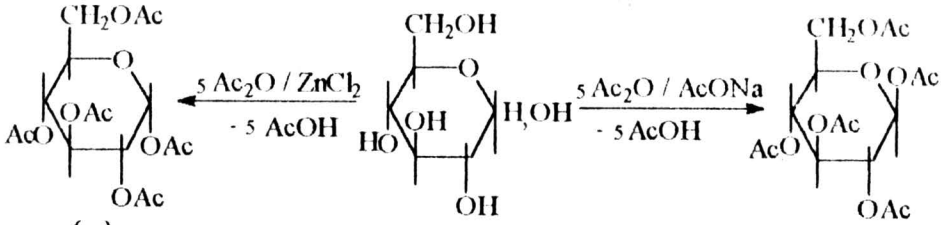


Pentametilderivatul glucozei, ca şi ceilalţi eteri ai monozaharidelor, suferă astfel o scindare hidrolitică selectivă cu formarea de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranoză.

Grupele hidroxil din molecula monozaharidelor se pot esterifica cu acizi organici şi anorganici.

Esterificarea monozaharidelor se efectuează cu anhidride acide în mediu bazic. De exemplu, la acetilarea D-glucozei cu anhidridă acetică în prezenţă de acetat de sodiu şi la cald se obţine penta-O-acetil de β-D-glucopiranoză (pentaacetat de β-D-glucoză) (13), iar cu clorură de zinc la 0^0C se formează penta-O-acetil de α-D-glucopiranoză (pentaacetat de α-D-glucoză) (14).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(14) (13)

unde: Ac = $-COCH_3$

Acetilderivaţii monozaharidelor sunt substanţe cristaline cu temperaturi de topire nete folosite la identificarea glucidelor.

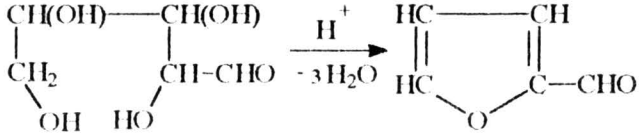
Acizii anorganici care participă cel mai des la reacţiile de esterificare ale monozaharidelor sunt: fosforic, sulfuric, azotic etc.

Esterii monozaharidelor cu acidul fosforic se întâlnesc într-o serie de transformări biochimice ale glucidelor din organismele vii, ca şi în fotosinteză.

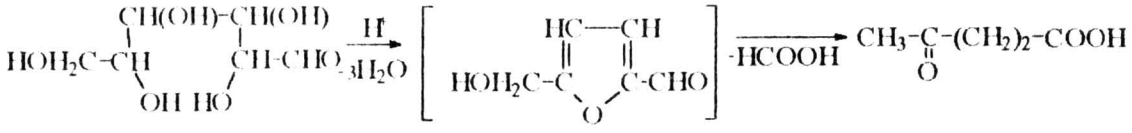
17.1.3.3. Reacţii care au loc cu participarea ambelor tipuri de grupe funcţionale (carbonil şi hidroxil) din molecula monozaharidelor

Acţiunea acizilor

Monozaharidele sunt rezistente la acţiunea acizilor minerali diluaţi. În prezenţă de acizi concentraţi, la cald, monozaharidele se comportă diferenţiat. Pentozele pierd trei molecule de apă şi formează furfurolul.



În aceleaşi condiţii, hexozele se transformă în acid levulic şi în compuşi macromoleculari nedefiniţi. Intermediar se formează hidroximetilfurfurolul care în condiţiile de reacţie, pierde o moleculă de acid formic.



Aceste reacţii se folosesc la diferenţierea pentozelor de hexoze.Furfurolul format în cazul pentozelor se pune în evidenţă prin reacţii de culoare, de exemplu cu fenoli.

Acţiunea bazelor.

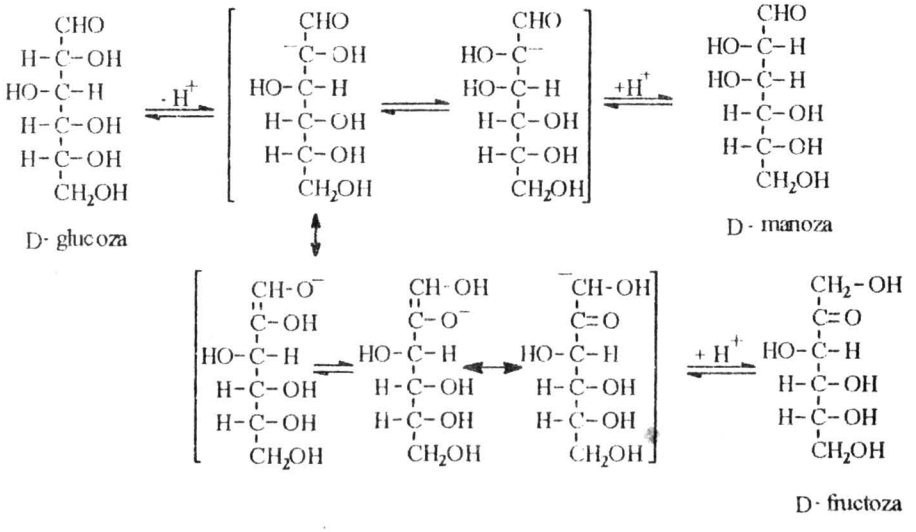
Monozaharidele sub acţiunea bazelor slabe sau a soluţiilor diluate de hidroxizi alcalini, la temperatura camerei, suferă un proces de epimerizare cunoscut sub numele de transpoziţia Lobry de Bruyn-Alberda van Eekenstein. În condiţiile menţionate D-glucoza se transformă în D-manoză şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D-fructoză stabilindu-se un echilibru între cele trei hexoze: 63,5 % D-glucoză, 31% D-fructoză şi 2,5% D-manoză.Un procent de 3% reprezintă produşii secundari nedefiniţi. În condiţii similare, D-manoza sau D-fructoza formează acelaşi amestec ca în cazul D-glucozei.

Acţiunea catalitică a bazelor se poate interpreta prin formarea unui carbanion în echilibru cu un ion dienolat permiţând astfel formarea celor trei monoze conform schemei nr.17.4.

Schema nr. 17.4



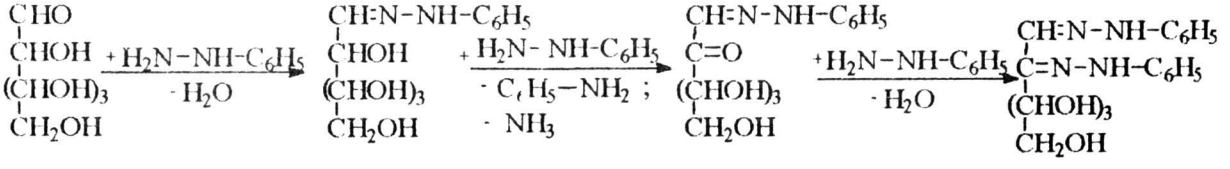
D-Glucoza şi D-manoza au aceeaşi configuraţie la atomii de carbon C_3, C_4 şi C_5. Diastereoizomerii care diferă între ei numai prin configuraţia unui singur atom de carbon chiral se numesc epimeri ca de exemplu D-glucoza şi D-manoza. Reacţia de interconversie a epimerilor se numeşte epimerizare.

Riguros, epimerizarea este definită ca inversarea configuraţiei unui atom asimetric dintr-un compus care conţine mai mulţi atomi chirali.

Monozaharidele sub acţiunea bazelor alcaline concentrate, la cald, se transformă în răşini.

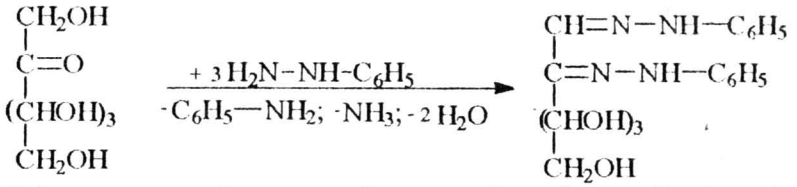
Reacţia de formare a osazonelor

Monozaharidele tratate cu fenilhidrazină, la rece, la un raport molar de 1 : 1 formează fenilhidrazone, dar cu exces de reactiv, la cald, în mediu de acid acetic se obţin osazone.



Cetozele reacţionează la fel, dar mai uşor, rezultând osazone prin oxidarea grupei hidroxil de la carbonul C_1 vecin cu grupa carbonil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

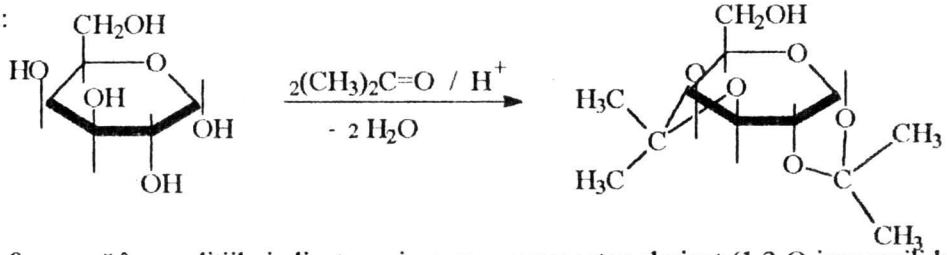


În reacţia de obţinere a osazonelor nu este afectată configuraţia atomilor de carbon asimetrici C_3, C_4, C_5 din moleculă. D-Glucoza, D-manoza şi D-fructoza formează aceeaşi osazonă.

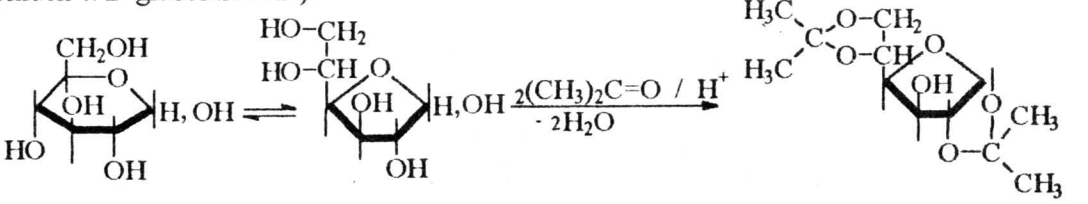
Osazonele, substanţe cristaline, galbene, greu solubile în apă, sunt folosite la identificarea şi stabilirea configuraţiei monozaharidelor.

Reacţia de condensare cu aldehide şi cetone

Monozaharidele se condensează cu aldehide şi cetone în prezenţă de catalizatori acizi formând acetali sau cetali ciclici. În reacţie participă grupele hidroxil din α aflate în poziţia cis, iar în unele cazuri şi grupele OH din β (tot în poziţia cis) dacă sunt favorizate din punct de vedere steric. D- Galactoza având două perechi de grupe OH de aceeaşi parte a inelului moleculei formează cu acetonă în prezenţă de catalizator acid, un diaceton-derivat (diizopropiliden derivat) şi anume 1,2 : 3,4-di-O-izopropiliden-α-D-galactopiranoză:



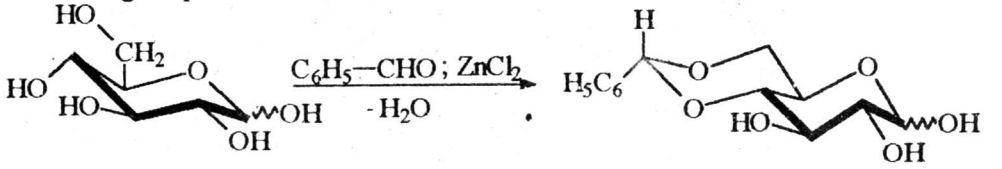
Glucoza formează în condiţiile indicate mai sus un monoaceton-derivat (1,2-O-izopropiliden-α-D-glucopiranoză) în cantitate foarte mică şi în procent de 91% un diaceton-derivat (1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glucofuranoză).



Asemănătoare reacţiei monozaharidelor cu acetonă este şi condensarea cu ciclohexanonă.

La condensarea cu aldehide, în special benzaldehidă iau parte la reacţie grupele hidroxil din poziţia β.

D-Glucoza formează cu benzaldehidă în prezenţă de clorură de zinc, 4,6-O-benziliden-D-glucopiranoză.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cetalii şi acetalii ciclici sunt substanţe cristaline utilizate la stabilirea configuraţiei monozaharidelor şi la protejarea selectivă a unor grupe hidroxil din moleculă. Regenerarea grupelor hidroxil se realizează prin hidroliză cu acizi diluaţi.

17.1.4. Fermentaţia alcoolică

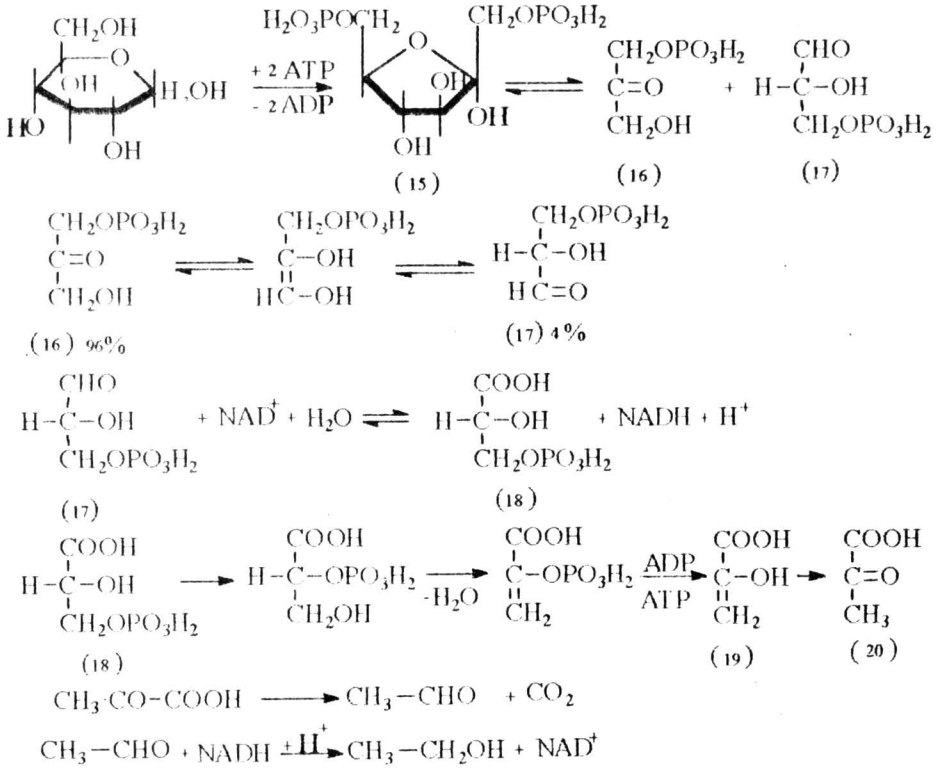
Fermentaţia alcoolică este un proces specific regnului vegetal şi poate fi produsă de microorganismele din drojdii. Drojdiile conţin complexe enzimatice capabile să producă izomerizări ale hexozelor, procese fermentative, hidroliza di- şi triglucidelor.

Diversele specii de drojdii fermentează selectiv glucidele. De exemplu, Saccharomyces cerevisiae (drojdia de bere) fermentează glucoza, fructoza, manoza; Saccharomyces elipsoideus (drojdia care produce fermentaţia mustului de struguri) acţionează asupra glucozei, fructozei, manozei, galactozei, maltozei, zaharozei. Glucoza sub influenţa complexului enzimatic din drojdia de bere suferă fermentaţia alcoolică, adică transformarea sa în etanol şi dioxid de carbon:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Principalele reacţii care au loc în cursul fermentaţiei alcoolice a glucozei sunt date în schema nr. 17.5

*Schema nr. 17.5



* ATP = acid adenosintrifosforic (coenzimă fosforilantă); ADP = acid adenosindifosforic (coenzimă defosforilantă); NAD^+ = nicotinamidadenin-dinucleotidă - coenzimă implicată în reacţiile biochimice redox, cu rol de transfer de de hidrogen între substrate (codehidraza I); NADH = hidrocodehidraza I.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Glucoza sub acţiunea coenzimei numită acidul adenosintrifosforic (ATP) se transformă în 1,6-difosfat de D-fructofuranoză (esterul Harden-Joung) (15) trecând prin 6-fosfat de D-glucopiranoză (esterul Robison) şi 6-fosfat de D-fructofuranoză (esterul Neuberg). Fiecare etapă este catalizată de o anumită enzimă.

Esterul difosforic al fructozei (15) sub acţiunea enzimei aldolaza se scindează în fosfatul dihidroxiacetonei (16) şi fosfatul D-gliceralaldehidei (17).

Fosfatul dihidroxiacetonei sub influenţa enzimei izomeraza fosfaţilor de trioze trece în fosfatul D-gliceralaldehidei prin intermediul unui enol ipotetic.

Pe măsură ce fosfatul D-gliceralaldehidei reacţionează echilibrul se deplasează în favoarea acestui produs consumându-se până la sfârşit fosfatul dehidroxiacetonei în totalitate.

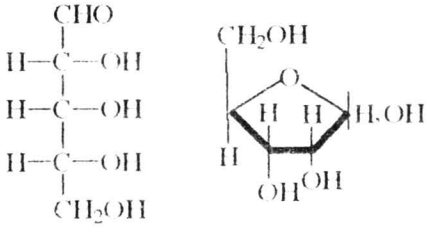
Enzima numită dehidrogenaza fosfatului de trioză şi coenzima - codehidraza (NAD^+) favorizează oxidarea fosfatului D-gliceralaldehidei la acidul 3-fosfogliceric(18). Codehidraza I trece în hidrocodehidraza I (NADH).

Formarea acidului 3-fosfogliceric este un proces complex, dar poate fi prezentat global ca o oxidare a grupei aldehidice la grupa carboxil. Acidul 3-fosfogliceric (18) se transformă printr-o serie de reacţii catalizate de diverse enzime în acidul piruvic (20). Stadiul penultim al acestui proces şi anume defosforilarea acidului fosfo-enolpiruvic (19) se realizează în prezenţa acidului adenosindifosforic (ADP) care trece în acidul adenosintrifosforic (se regenerează ATP). Acidul piruvic este decarboxilat de enzima carboxilaza care acţionează în prezenţa cocarboxilazei obţinându-se aldehida acetică. Hidrocodehidraza I (NADH) reduce aldehida acetică la etanol regenerând codehidraza I (NAD^+).

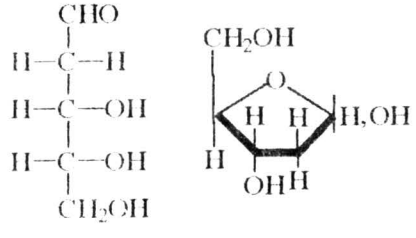
La fermentaţia alcoolică pe lângă etanol şi dioxid de carbon se formează ca produşi secundari glicerină, acetonă etc. Prin modificarea condiţiilor de mediu, se poate mări cantitatea de glicerină formată. Datorită importanţei industriale a acestei substanţe procesul fermentativ devine o metodă industrială de obţinere a glicerinei.

17.1.5. Reprezentanţi

D(-)Riboza este o aldopentoză (21) ce prezintă o importanţă biologică deosebită fiind o componentă esenţială a acizilor nucleici (acizii ribonucleici ARN) care intră în constituţia tuturor celulelor vii.



(21)



(22)

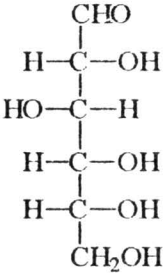
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

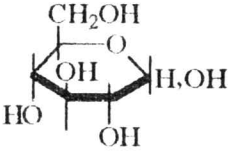
De asemenea, D-riboza se găseşte în vitamina B_2, în coenzime care acţionează în procesul fotosintezei, a fermentaţiei alcoolice etc.

În acizii ribonucleici, D-riboza se află în forma furanozică. Un derivat important al acestei aldopentoze este 2-desoxi-D-riboza (22) care sub forma furanozică se află în constituţia acizilor nucleici (ADN).

D(+)Glucoza (zahăr de struguri; dextroză) este aldohexoza cea mai răspândită în natură în stare liberă (fructe, sucuri de plante, miere de albine, în sânge 0,1%, limfă, uneori în urină la bolnavii de diabet).

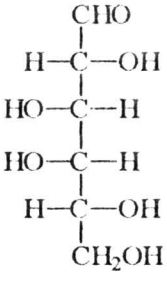
În stare combinată, D-glucoza intră în constituţia holozidelor şi heterozidelor.

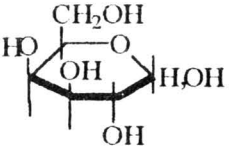




D-Glucoza se utilizează la fabricarea alcoolului etilic, a lichiorurilor, în cofetărie şi datorită caracterului reducător la fabricarea oglinzilor. De asemenea se întrebuinţează în industria textilă ca apret şi în vopsitorie.

D(+)-Galactoza se întâlneşte în natură în stare liberă mai rar, mai des intră în compoziţia dizaharidei numită lactoza, a unor polizaharide (galactani) etc.

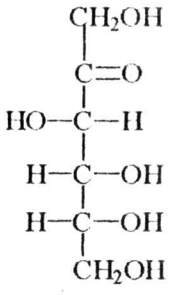


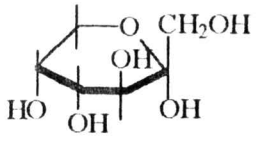


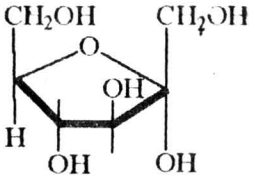
Un derivat important al D(+)-galactozei este esterul metilic al acidului galactouronic component al unui polizaharid ce se află în constituţia pereţilor celulari ai plantelor şi care are un rol important în coacerea şi conservarea fructelor şi legumelor.

D(-)-Fructoza (zahăr de fructe, levuloză) este cea mai dulce monozaharidă care se găseşte în stare liberă în fructele dulci, în miere de albine şi sub formă combinată se află în oligozide (zaharoza, rafinoza) şi în polizaharide (fructani) etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro







În stare liberă D(-)- fructoza se găseşte sub formă piranozică, iar în combinaţii apare ca fructofuranoză. D-Fructoza se utilizează în medicină la tratarea diabeticilor fiind tolerată mai bine decât D-glucoza.

17.2. Oligozaharide

Oligozaharidele (oligoglucidele) sunt formate din două până la zece unităţi de monozaharidă legate prin legături glicozidice.

În structura oligozaharidelor se întâlnesc cel mai des hexozele (D-glucoza, D-fructoza, D-manoza, D-galactoza) şi mai rar pentozele.

Din punct de vedere biologic, cele mai importante oligozaharide sunt dizaharidele.

17.2.1. Dizaharide

Dizaharidele sunt formate din două unităţi de monozaharidă unite prin legătură glicozidică:

$$2\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Unităţile de monozaharidă se leagă întotdeauna prin intermediul unui hidroxil semiacetalic de la o moleculă de monozaharidă fie cu grupa OH semiacetalică sau alcoolică de la cealaltă moleculă de monoză. Legătura formată cu participarea a două grupe hidroxil semiacetalice se numeşte dicarbonilică, iar cea realizată prin eterificarea grupei OH semiacetalice cu OH-ul alcoolic din cea de-a doua unitate de monozaharidă este denumită monocarbonilică.

În funcţie de tipul legăturii care se formează între cele două unităţi de monozaharidă se disting: dizaharide nereducătoare (conţin legătura dicarbonilică) şi reducătoare (au legătură monocarbonilică).

Dizaharidele cu legătură monocarbonilică, având hidroxilul semiacetalic liber, vor prezenta proprietăţile monozaharidelor (dau osazone, prezintă fenomenul de mutarotaţie, reduc soluţia Fehling etc.). Cele mai răspândite dizaharide reducătoare sunt celobioza, maltoza, lactoza.

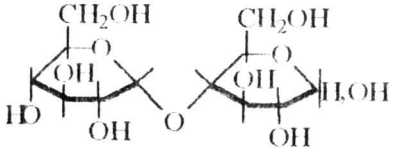
Dizaharidele cu legătură dicarbonilică nu conţin în moleculă hidroxil semiacetalic şi nu pot da prin urmare reacţiile monozaharidelor menţionate mai sus. Un reprezentant important al dizaharidelor nereducătoare este zaharoza.

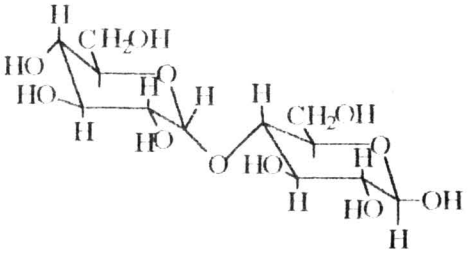
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

17.2.1.1. Dizaharide reducătoare

Maltoza (4-O-α-D-glucopiranozil-β-D-glucopiranoză;4[α-D-glucopiranozido]-β-D-glucopiranoză; O-α-D-glucopiranozil(1→4)- β-D-glucopiranoză; zahăr de malţ) se găseşte în natură, în cantităţi mici în toate plantele, iar în cantităţi mai mari în germenii de orz încolţit, cereale, cartofi etc.

Denumirea de zahăr de malţ provine de la extractul apos al orzului încolţit numit „malţ".Maltoza constituie unitatea structurală din amidon şi glicogen.



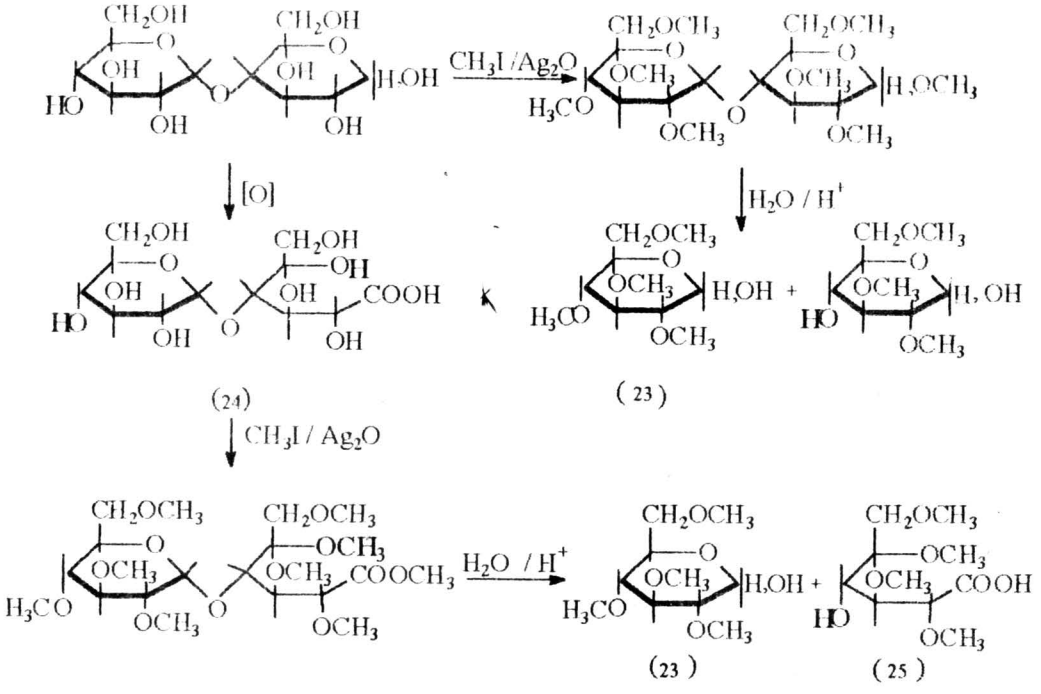


În stare cristalină maltoza are hidroxilul glicozidic liber în forma β.

- La hidroliză, maltoza se desface în două molecule de D-glucoză.
- Maltoza reduce soluţia Fehling şi formează osazonă deci este o dizaharidă reducătoare (legătura dintre cele două resturi de D-glucoză este monocarbonilică).
- La metilarea maltozei urmată de hidroliză acidă se formează un tetrametil- şi trimetilglucoză. Tetrametilglucoza (23) (Schema nr. 17.6) este identică cu 2,3,4,6-tetra-O-metilglucoza obţinută prin metilarea D-glucozei urmată de hidroliza acidă. În ceea ce priveşte trimetilglucoza sunt două posibilităţi: glucoza să prezinte o structură piranozică şi prin urmare să se lege de celălalt rest de monoză prin grupa hidroxil de la C_4 sau să aibă o structură furanozică şi în acest caz legătura monocarbonilică să se formeze prin participarea hidroxilului de la C_5. În vederea elucidării acestei ambiguităţi s-a recurs la reacţia de metilare a acidului maltobionic (24) urmată de hidroliza acidă când rezultă 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranoză (23) şi acidul 2,3,5,6-tetra-O-metil-D-gluconic (25). Acidul tetrametilgluconic prin oxidare trece în acidul dimetiltartric. Aceasta demonstrează că hidroxilul din poziţia 4 participă la legătura monocarbonilică, iar grupa OH de la C_5 formează ciclul piranozic (Schema nr. 17.6.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

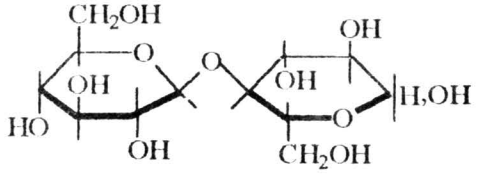
Schema nr. 17. 6

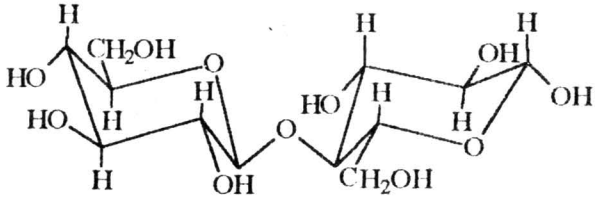


- Maltoza este hidrolizată enzimatic de o α-glicozidază (maltaza) .Ţinând cont de specificitatea enzimelor, se poate constata că legătura glicozidică din structura maltozei are configuraţia α .

Celobioza (4-O-β-D-glucopiranozil-β-D-glucopiranoză; O-β-D-glucopiranozil(1→4)-β-D-glucopiranoză) apare în natură ca unitate structurală a celulozei din care se obţine prin hidroliză enzimatică. Celobioza este o dizaharidă reducătoare,iar prin hidroliză formează două molecule de D-glucoză.

Cele două unităţi de D-glucoză sunt unite prin legătură 1,4-β-glicozidică.



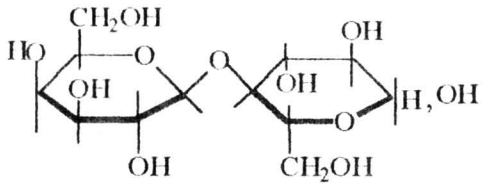


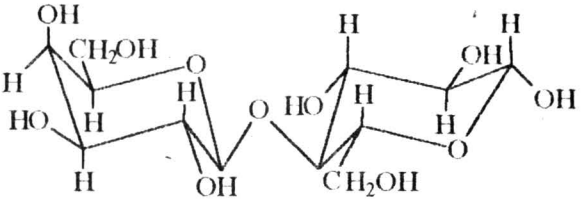
Celobioza este hidrolizată de emulsină, o β-glicozidază, deci configuraţia legăturii monocarbonilice este β . Hidroxilul semiacetalic liber din molecula celulozei poate avea configuraţia α sau β, dar ultima este cea stabilă (orientată ecuatorial).

Lactoza (4-O-β-D-galactopiranozil-D-glucopiranoză; O-β-D-galactopiranozil(1→4)- β-D-glucopiranoză; zahăr de lapte) se găseşte în laptele tuturor mamiferelor. La hidroliza acidă a lactozei se obţine D-glucoza şi D-galactoza. La oxidarea lactozei urmată de hidroliza acidă se obţine D-galactoza şi acidul D-gluconic, deci hidroxilul semiacetalic liber aparţine D-glucozei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lactoza este hidrolizată de o β-glicozidază (lactază, β-galactozidază) deci legătura monocarbonilică are configurația β.



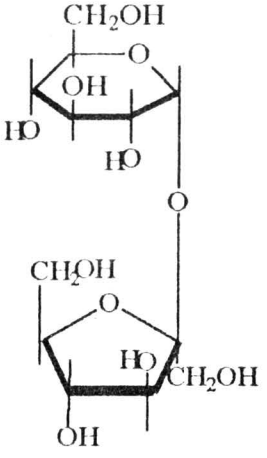


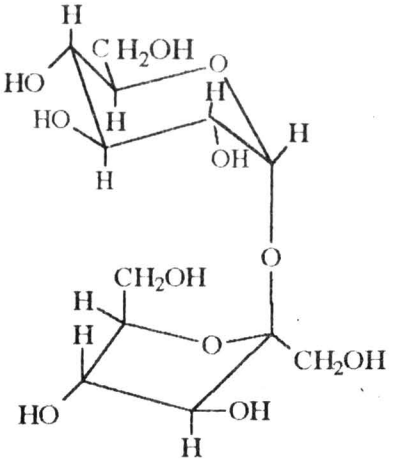
În stare cristalină lactoza se află sub forma anomerului β al restului de glucopiranoză.

Lactoza se utilizează în alimentație și la obținerea unor preparate farmaceutice.

17.2.1.2. Dizaharide nereducătoare

Zaharoza (α-D-glucopiranozil-β-D-fructofuranozidă; β-D-fructofuranozil-α-D-glucopiranozidă; O-α-D-glucopiranozil(1→2)-β-D-fructofuranozidă; sucroză; zahăr) este cel mai răspândit dizaharid găsindu-se în cantități mici în toate plantele, iar într-un procent mai mare în sfecla de zahăr (16-27%), tulpinile de trestie de zahăr (14-16%) etc.





Zaharoza se obține industrial prin extracție din sfeclă și trestia de zahăr.

Zaharoza nu reduce soluția Fehling (este o dizaharidă nereducătoare), iar prin hidroliză acidă rezultă D-glucoza și D-fructoza.

Metilarea zaharozei urmată de hidroliză acidă conduce la 2,3,4,6-tetra-O-metilglucoză și 1,3,4,6-tetra-O-metilfructoză, ceea ce indică legătura dicarbonică dintre unitățile de monozaharidă.

2,3,4,6-Tetra-O-metilglucoza obținută este identică cu cea formată prin metilarea urmată de hidroliza acidă a D-glucozei, deci în zaharoză, restul de D-glucoză se află sub formă piranozică.

Zaharoza este hidrolizată de maltază (α-glicozidază) ceea ce demonstrează existența unei legături α-glicozidice în moleculă. Deoarece zaharoza este hidrolizată și de invertază (o enzimă specifică pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidroliza β-fructofuranozidelor) indică atât legătura β-glicozidică a restului de fructoză cât şi forma sa furanozică.

Hidroliza zaharozei este însoţită de schimbarea sensului de rotaţie a planului luminii polarizate ($[\alpha]_D = +66,5^o$). Aceasta se explică prin caracterul puternic levogir al D-fructozei ($[\alpha]_D = -92,4^o$) care rezultă alături de D-glucoza ($[\alpha]_D = +52,5^o$) în soluţie, în urma hidrolizei.

Schimbarea sensului de rotaţie a planului luminii polarizate în urma hidrolizei se numeşte invertirea zahărului, iar amestecul obţinut este denumit „zahăr invertit" (miere artificială).

Zahărul invertit şi zaharoza se utilizează ca alimente.

17.3. Polizaharide

Polizaharidele (polioze, poliglucide) sunt compuşi macromoleculari mult răspândiţi în natură mai ales în regnul vegetal şi sunt formate dintr-un număr mare de unităţi de monozaharide sau derivaţi ai acestora unite prin legături α- sau β-glicozidice.

Polizaharidele prezintă o deosebită importanţă din punct de vedere biologic pentru organismele vii, îndeplinind rolul de substanţe de susţinere (polizaharide „de schelet" de exemplu celuloza, chitina), de rezerve energetice (amidon pentru organismele vegetale, glicogen pentru cele din regnul animal), de material de protecţie (substanţe pectice) etc.

Frecvent întâlnite în natură sunt polizaharidele formate din hexoze (cel mai des D-glucoza, mai rar D-fructoza, D-manoza, D-galactoza), pentoze (L-arabinoza) şi din derivaţi ai acestora.

Polizaharidele sunt substanţe albe (cu structură microcristalină), insolubile în apă sau puţin solubile (se formează soluţii coloidale), prezintă activitate optică, nu au gust dulce, nu dau reacţii caracteristice hidroxilului semiacetalic deoarece resturile de monozaharidă sau de derivaţi sunt legate între ele prin legături glicozidice.

Polizaharidele au o putere reducătoare foarte slabă (practic neglijabilă), dar importantă pentru stabilirea numărului de resturi de monozaharidă sau derivaţi ai acestora situate la capătul reducător al catenelor policondensate.

Polizaharidele se scindează prin hidroliză acidă sau enzimatică, în monozaharide şi/sau derivaţi ai acestora. Odată cu această scindare apare şi gustul dulce, ceea ce face ca hidroliza avansată a polizaharidelor să se numească zaharificare. La hidroliza totală a polizaharidelor se obţin monozaharidele componente.

17.3.1. Celuloza

Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ este cel mai răspândit homopolizaharid din regnul vegetal constituind componenta principală a pereţilor celulari vegetali.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Celuloza este un polizaharid care conferă plantelor o anumită rezistență mecanică și elasticitate. Cantitatea cea mai mare de celuloză se află în plantele textile (bumbac, in, cânepă etc) 85-95%, în masa lemnoasă a arborilor aproximativ 40-50% și în paie 30%.

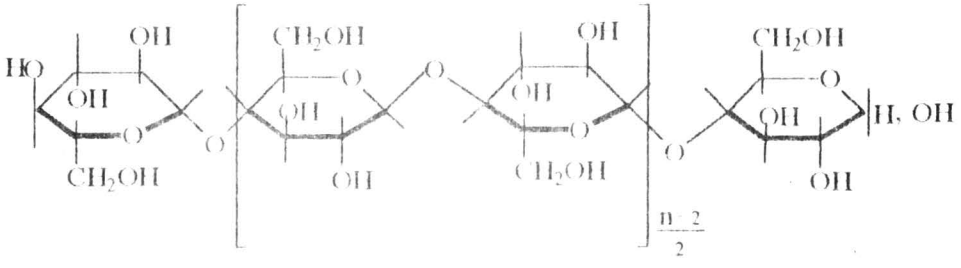
În plante, celulozele native nu sunt identice ci reprezintă polimeri omologi care se deosebesc prin greutatea moleculară deci și prin gradul de polimerizare.

17.3.1.1. Structura celulozei

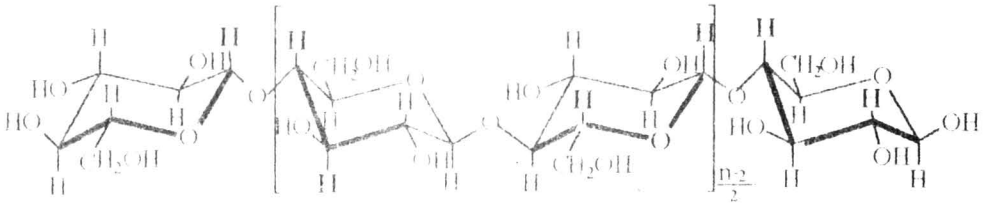
Celuloza prin hidroliză acidă se scindează aproape cantitativ în D-glucoză. La o hidroliză parțială pe lângă D-glucoză se formează celobioză, celotrioză, celotetroză adică oligozaharide care conțin legături 1,4-β-glicozidice. În prezență de celulază (complex enzimatic) se obține celobioza.

Numărul de grupe hidroxil libere per rest de D-glucoză s-a dedus prin reacții de esterificare și eterificare. De exemplu, prin reacția de metilare a celulozei urmată de hidroliza acidă se obține preponderent 2,3,6-tri-O-metilglucoza și o cantitate mică (0,6%) de 2,3,4,6-tetra-O-metilglucoză. Aceste rezultate dovedesc existența a trei grupe hidroxil în fiecare rest de glucoză, iar formarea unei cantități extrem de mici de derivat tetrametilat confirmă structura neramificată a celulozei. De asemenea absența unor dimetilglucoze printre produșii de hidroliză ai celulozei metilate indică lipsa unei ramificări în molecula polizaharidei.

În consecință, molecula filiformă, neramificată a celulozei este următoarea:



Ținând seama de conformația ciclurilor D-glucopiranozice legate β-glicozidic, macromolecula de celuloză se reprezintă astfel:



Gradul de polimerizare al celulozei variază cu proveniența și cu modul de prelucrare al materialului în cursul izolării. Greutatea moleculară a celulozei corespunde la un grad de polimerizare de 100-3400.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

17.3.1.2. Proprietăţi şi derivaţi ai celulozei

Celuloza nativă este o substanţă albă, cu un aspect amorf, fără gust, fără miros, insolubilă în apă şi în solvenţi organici.

Celuloza este higroscopică; cantitatea de apă absorbită este de 7-8%. Apa produce o îmbibare limitată a celulozei.

Celuloza se dizolvă în soluţie de cuproxam (reactivul Schweizer care conţine hidroxid tetraaminocupric $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $2OH^-$).

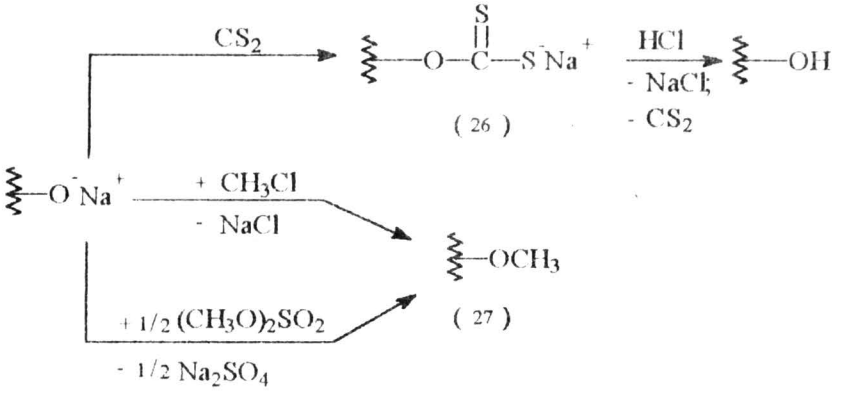
Celuloza dizolvată în soluţie cuproxam se utilizează la obţinerea mătasei artificiale numită „mătasea de cupru".

La tratarea celulozei cu soluţii concentrate de hidroxid de sodiu (20%) se formează combinaţii sodate numite alcali-celuloze (celuloza-sodată).

Fibra de celuloză sodată (fibra mercerizată) este lucioasă şi fixează mai bine apa şi coloranţii.

Celuloza sodată are caracterul unui alcoxid şi reacţionează cu sulfură de carbon, halogenuri sau sulfaţi de alchil formând xantogenaţi de celuloză (26), respectiv eteri ai celulozei (27) conform schemei nr. 17.7.

Schema nr. 17.7



Xantogenaţii de celuloză formează cu apa soluţii coloidale care în timp devin vâscoase. În prezenţă de acizi, xantogenaţii se descompun cu formare de hidrat-celuloză (are aceleaşi proprietăţi ca şi celuloza naturală, dar se deosebeşte printr-o reactivitate ceva mai accentuată).

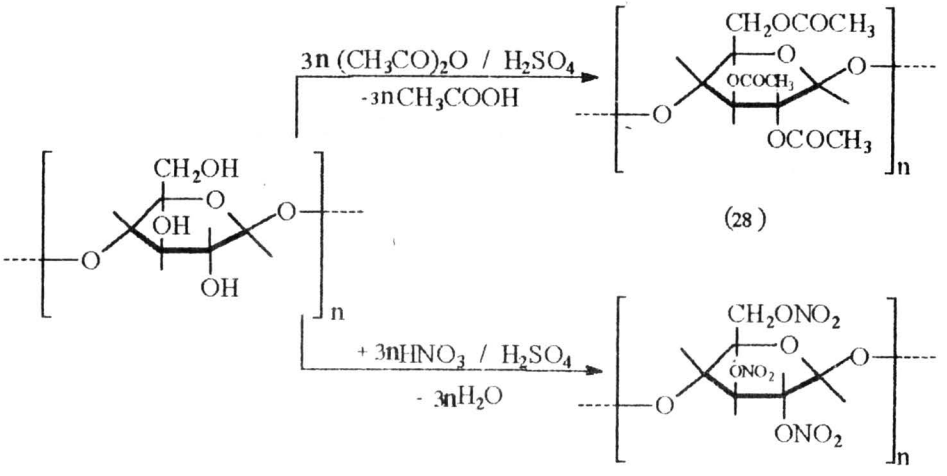
Soluţia de vâscoză se foloseşte la fabricarea mătasei artificiale celofibra şi a celofanului.

Celuloza sodată tratată cu clorură de metil sau sulfat de metil formează metilceluloze (27) ce sunt substanţe solide, fără gust, fără miros, netoxice, inerte din punct de vedere fiziologic. Pe baza acestor proprietăţi, metilcelulozele se utilizează în tehnica farmaceutică ca aglutinant la obţinerea comprimatelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Celuloza formează cu uşurinţă esteri. La acetilarea celulozei cu un amestec de anhidridă acetică şi acid acetic în prezenţa acidului sulfuric se obţin acetaţii de celuloză (acetilcelulozele)(schema nr. 17.8).

Schema nr. 17.8



(29)

Triacetatul de celuloză (28) la încălzire cu acizi diluaţi se transformă într-un amestec de diacetat şi triacetat de celuloză utilizat la fabricarea „mătasei acetat", a filmelor cinematografice şi a unor materiale plastice asemănătoare celuloidului numite celon.

Celuloza prin tratare cu un amestec de acid azotic şi acid sulfuric formează nitraţi de celuloză (nitroceluloze) (29).

Cel mai înalt grad de nitrare corespunde la 2,7 grupe NO_2 pentru un rest de D-glucoză şi este întâlnit la fulmicoton (piroxilină).

Fulmicotonul este inflamabil, în aer arde instantaneu, prin lovire explodează şi se foloseşte la fabricarea pulberii fără fum.

Nitroceluloza care conţine 2,1-2,3 grupe NO_2 pentru un rest de D-glucoză formează colodiu. Acesta dizolvat în amestecul de etanol-eter etilic se folosea în medicină pentru acoperirea rănilor. Colodiul se foloseşte în industrie la producerea lacurilor de nitroceluloză, iar dizolvat într-o soluţie alcoolică cu camfor a fost utilizat pentru obţinerea celuloidului folosit la filmele fotografice.

Cea mai mare cantitate de celuloză este întrebuinţată pentru producţia de hârtie şi fibre artificiale.

17.3.2. Amidonul

Amidonul este cel mai important şi răspândit polizaharid de rezervă din regnul vegetal şi care are un rol însemnat în alimentaţia omului şi a animalelor. Amidonul se formează în frunzele plantelor verzi prin procesul de fotosinteză.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin degradări enzimatice, amidonul se transformă în D-glucoză care este transportată ca atare sau sub formă de esteri fosforici spre alte organe ale plantei unde are loc procesul de refacere a amidonului şi depozitarea sa sub formă de granule. În cantitate mare, amidonul se află în tuberculi, seminţe, fructe, iar în cantităţi mici apare aproape în toate organele vegetale. Cantităţi mai mari de amidon se întâlnesc în boabele de orez (62-82%), de porumb, de grâu (57-75%). în tuberculii de cartofi (14-20%).

Granulele de amidon au forma şi mărimea caracteristică pentru fiecare specie vegetală din care provin.

Amidonul nu este o substanţă unitară ci un amestec format din două polizaharide şi anume: amiloza (10-20%) care se găseşte în special în interiorul granulei şi amilopectina (80-90%) aflată mai mult în învelişul granulei.

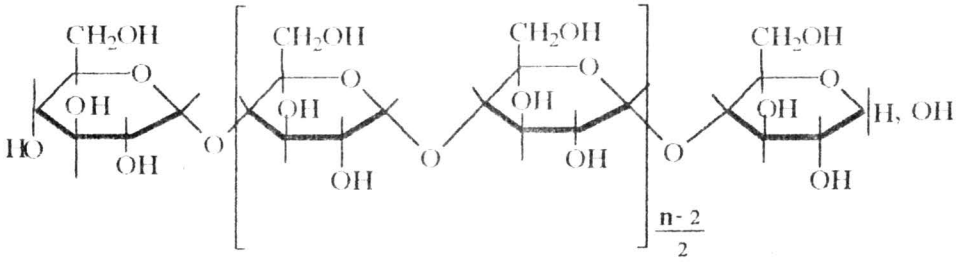
Separarea celor două componente se poate realiza prin dizolvarea amidonului în apă, la temperaturi ridicate şi adăugarea unui agent de precipitare pentru amiloză (n.-butanol, n.-pentanol, ciclohexanol, acizi graşi, nitroalcani). Amilopectina rămâne în soluţie, iar complexul cu amiloză se separă şi se descompune prin extragerea agentului de precipitare cu dizolvanţi.

17.3.2.1. Structura amilozei

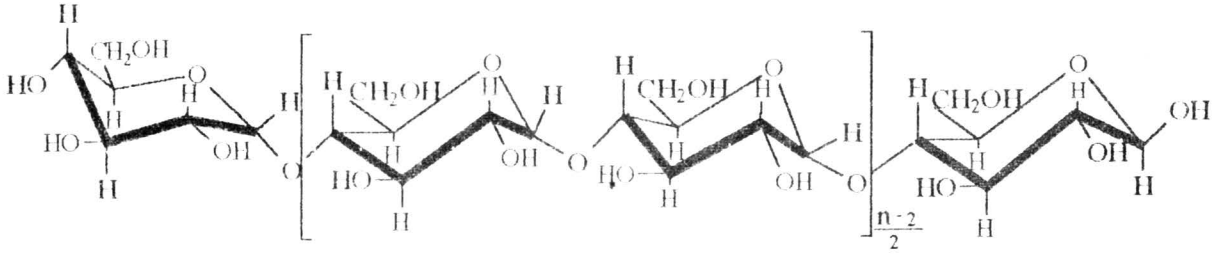
Amiloza prin hidroliză acidă formează cantitativ D-glucoză, iar pe cale enzimatică (α şi β-amilaza) se obţine maltoza, maltotrioza, adică oligozaharide ce conţin legături 1,4-α-glicozidice între resturile de D-glucoză.

Prin reacţia de metilare urmată de hidroliză acidă a derivatului polimetilat se obţine 2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranoză şi cantităţi foarte mici (0,3%) de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranoză.

Aceste date dovedesc că amiloza se prezintă sub forma de macromolecule neramificate formate din resturi de D-glucoză unite prin legături 1,4-α-glicozidice. Unitatea structurală este maltoza.



Reprezentarea structurii conformaţionale a amilozei este:



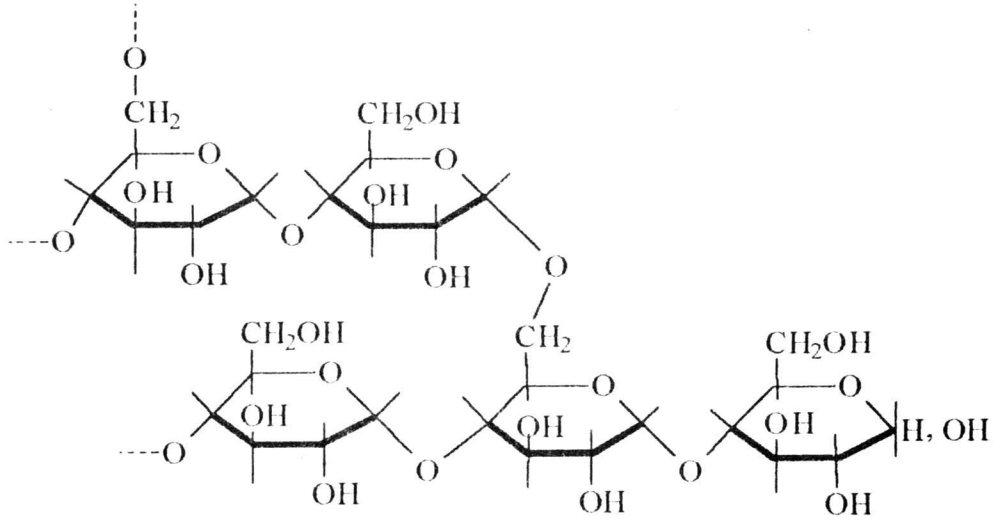
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Macromoleculele amilozei cu grad de polimerizare 600-1200 au forma unei elice. Fiecare spiră are diametru de circa 5 Å şi este formată din 6 unităţi de D-glucoză. În interiorul spiralelor rămâne un spaţiu sub formă de canal ce permite formarea compuşilor de incluziune de exemplu, cu iod.

17.3.2.2. Structura amilopectinei

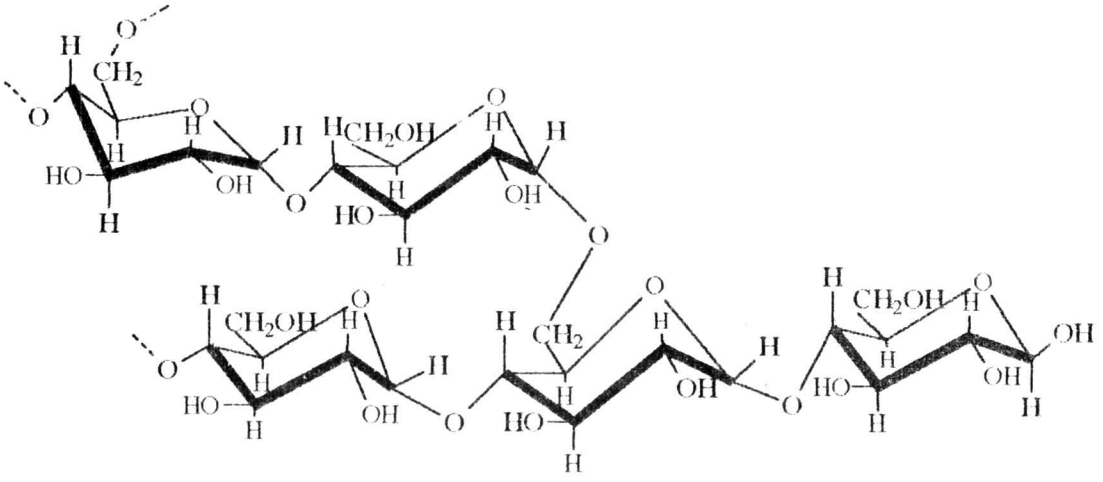
Amilopectina prin hidroliză acidă se transformă în D-glucoză, iar prin hidroliză enzimatică specifică se pun în evidenţă maltoza şi izomaltoza (dizaharid format din unităţi de D-glucoză unite prin legături 1,6-α-glicozidice). Prezenţa izomaltozei în produşii de hidroliză indică existenţa unor ramificaţii în structura amilopectinei. Structura ramificată este dovedită şi prin produşii de hidroliză ai amilopectinei metilate. În acest caz s-a pus în evidenţă 2,3,6-tri-O-metilglucoza, 2,3,4,6-tetra-O-metilglucoza şi 2,3-di-O-metilglucoza. După cantitatea de 2,3,4,6-tetra-O-metilglucoză s-a apreciat existenţa în structura polizaharidei a unor ramificaţii formate din 16-26 unităţi de D-glucoză, funcţie de specia vegetală. Formarea 2,3-di-O-metilglucozei indică existenţa unor puncte de ramificaţie la atomii de carbon C_6 ai unităţilor de D-glucoză din catenă. Deci, macromoleculele amilopectinei prezintă o structură ramificată. La aproximativ 25 unităţi de D-glucoză există ramificaţii formate din 16-26 unităţi de D-glucoză. Catenele laterale se pot ramifica la rândul lor rezultând molecule mari foarte mult ramificate. În macromoleculă, între unităţile de D-glucoză se stabilesc legături 1,4-α-glicozidice, iar la punctele de ramificaţie 1,6-α-glicozidice.

Un fragment din macromolecula amilopectinei reprezentând un punct de ramificaţie este redat prin formula de proiecţie Haworth.



Structura conformaţională a aceluiaşi fragment se reprezintă astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Amilopectina are un grad de polimerizare de aproximativ 6000-36.000.

17.3.2.3. Proprietăţile amidonului

Amidonul se prezintă ca o pulbere albă insolubilă în apă rece, dar la cald, se dizolvă cu formarea unei soluţii coloidale, opalescente. La 90°C granulele de amidon se umflă (datorită îmbibării) şi se sparg rezultând o soluţie vâscoasă ce prin răcire se transformă într-un gel numit cocă sau „cleiul de amidon" (numai amilopectina formează cocă).

Amidonul este dextrogir : amiloza $[\alpha]_D$ = + 220°, amilopectina $[\alpha]_D$ = + 150° (în soluţie de NaOH 1N).

Amidonul dă cu iodul o coloraţie albastră care dispare la cald şi reapare la rece. La tratarea cu iod a amilozei se observă o coloraţie albastru-închis, iar la amilopectină o coloraţie slab-purpurie. Cercetările cristalografice cu raze X au arătat că moleculele de iod intră în interiorul elicei moleculelor de amiloză formând compuşi de incluziune.

În cazul când hidroliza acidă sau enzimatică a amidonului este întreruptă la un stadiu intermediar, rezultă un sirop alcătuit din dextrine (polizaharide cu mase moleculare mai mici decât ale amidonului), maltoză, glucoză. Acest amestec numit melasă amidonată se foloseşte la îndulcirea produselor de cofetărie şi se găseşte în comerţ sub denumirea de sirop de porumb.

Amidonul dă reacţii de esterificare si eterificare la grupele hidroxil libere.

Amidonul este unul din produsele de bază ale alimentaţiei omului şi animalelor, fiind componentul principal al pâinii, pastelor făinoase etc.

Utilizările amidonului sunt multiple: în industria textilă ca apret, în tehnica farmaceutică ca absorbant, aglutinant şi la prepararea unor pulberi. De asemenea amidonul se utilizează la fabricarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hârtiei, în industria antibioticelor (component al mediilor de cultură) şi ca materie primă la fabricarea berii şi a alcoolului etilic.

17.3.3. Glicogenul

Glicogenul este un polizaharid de rezervă pentru organismul animal; se află în ficat (20%), în muşchi (4%), iar în cantităţi mici în celulele tuturor ţesuturilor.

Acumularea glicogenului în organism se realizează din oligozaharidele şi polizaharidele aflate în hrană, care hidrolizate enzimatic până la monozaharide, se resorb prin mucoasa intestinală. Astfel, D-glucoza ajunsă în ficat este transformată în glicogen (sinteza se numeşte glicogeneză). Acesta se transformă prin hidroliză enzimatică în D-glucoză realizându-se o concentraţie constantă în sânge. D-Glucoza este transportată pe calea sângelui în muşchi şi în alte ţesuturi unde se refac mici rezerve de glicogen care sunt consumate în cursul activităţii acestor organe.

Structura glicogenului este asemănătoare cu a amilopectinei, moleculele sunt însă mai mici şi mai ramificate. Datorită asemănării structurii sale cu a amilopectinei, glicogenul este numit şi amidonul animal.

Glicogenul se prezintă sub forma unor pulberi albe mai solubile în apă decât amidonul dar care nu formează cocă. Glicogenul este dextrogir $[\alpha]_D = +191^\circ$ şi cu iodul dă o coloraţie roşie-brună slab intensă care rezistă la încălzire ceva mai mult comparativ cu amidonul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. F.Cornea şi colectivul *„Chimie organică pentru perfecţionarea profesorilor"* - Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1983
2. I.Gănescu şi colectivul *„Chimie pentru definitivat"* – Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1989
3. C.D.Neniţescu *„Chimie Organică"*, vol. I şi II – Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1980
4. M.Avram *„Chimie organică"*, vol. I şi II – Ed.Academiei, Bucureşti, 1983
5. A.Nicolae şi A.Ciobanu *„Curs de Chimie organică"* - Ed. I.P.B., 1984
6. A.Ciobanu şi A.Nicolae *„Curs de Chimie organică"* – Ed.I.P.B., 1981
7. D.Zăvoianu şi C.Bornaz *„Chimie Organică"* – Ed. U.B., 1995
8. L.Ivan şi D.Ionescu *„Sinteze organice"* – Ed. U.B., 1992
9. M.Iovu *„Chimie organică"* – Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1999
10. S.Mager *„Analiza structurală organică"* – Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti ,1979
11. I.Pogany şi M.Baciu *„Metode fizice în chimia organică"* – Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1972
12. A.T.Balaban, C.Csunderlik, L.Cotarcă, H.H.Glatt *„Structura şi proprietăţile compuşilor organici"* – Ed. Tehnică, Bucureşti, vol.I, 1985, vol.II, 1987
13. S.Mager şi M.Hosu *„Stereochimia compuşilor organici"* – Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984
14. A.Gioabă *„Biochimie"* – Ed. I.P.B., 1984
15. A.L.Lehninger *„Biochimie"*, vol. I - Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
16. D.Voet şi J.G.Voet *„Biochemistry"* –John Wiley and Sons, Inc. 1990
17. N.L.Allinger, M.P.Cava, Dosi C. de Jongle, C.R.Johnson, N.A.Lebel şi C.L.Stevens *„Chimie Organique"*, McGraw Hill, Paris, 1983

VERIFICAT 2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 523/2000, la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERIFICAT
2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

005·89

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-439-8

Lei 58800

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro